

**TİTANYA YÜZEYİNE KARBON NANOTÜP TUTUNMASI:
YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLER**

Ceren TAYRAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2009

ANKARA

Ceren TAYRAN tarafından hazırlanan “Titanya Yüzeyine Karbon Nanotüp Tutunması: Yapısal ve Elektronik Özellikler” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

FİZİK, GAZİ ÜNİVERSİTESİ

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

FİZİK, GAZİ ÜNİVERSİTESİ

Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU

FİZİK, ODTÜ

Tarih: 28 / 12 / 2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesi onanmıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ceren TAYRAN

**TİTANYA YÜZEYİNE KARBON NANOTÜP TUTUNMASI:
YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLER
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ceren TAYRAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Aralık 2009

ÖZET

(3,3) ve (6,6) koltuk tipli tek duvarlı karbon nanotüplerin, titanyanın (TiO₂) rutil (110) yüzeyinin (1×2) yeniden yapılanmasına bağ yaparak tutunmasının yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan *ab initio* yöntemlerle incelendi. Elde edilen kararlı yüzeylerin ve kimyasal olarak tutunan nanotüplerin atomik yapıları ve diğer önemli parametreleri tartışıldı. Ayrıca, elektronik bant yapıları ve yüzey durumlarının orbital doğası da karakterize edildi.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : *Ab initio* yöntemi, rutil titanya yüzeyi, karbon nanotüpler, yoğunluk fonksiyoneli teorisi
Sayfa Adedi : 75
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

**CARBON NANOTUBE ADSORPTION ON TITANIA SURFACE:
STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES**

(M. Sc. Thesis)

Ceren TAYRAN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

December 2009

ABSTRACT

Structural and electronic properties of the adsorption of armchair (3,3) and (6,6) single walled carbon nanotubes on the reconstructed (1×2) rutile (110) titania (TiO₂) surface were investigated using *ab initio* density functional theory. The atomic structures and the other important parameters of the obtained stable surfaces and the chemically adsorbed carbon nanotubes were discussed. The electronic band structures and the orbital nature of the surface states were also characterized.

Science Code : 202.1.147
Key Words : *Ab initio* method, rutile titania surface, carbon nanotubes, density functional theory
Page Number : 75
Adviser : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında bana her konuda destek olan, karşılaştığım bütün zorlukların çözümlenmesinde yardımlarını benden esirgemeyen, ilgileriyle beni çalışmaya motive eden değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet Çakmak ve Prof. Dr. Şinasi Ellialtıoğlu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sürecinde bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Demet Usanmaz ve Sibel Özkaya'ya teşekkür ederim. Bu süreçte her zaman yanımda olan sevgili dostlarıma ve çalışma arkadaşlarıma Kıvılcım Başak Vural'a ve Murat Mesta'ya teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez, TBAG 107T560 nolu TÜBİTAK ve 2001K120590 nolu DPT projeleri tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	5
2.1. Kristal Yapı	5
2.2. Ters Örgü Vektörleri	9
2.3. Brillouin Bölgesi	10
2.4. Yarıiletken Yüzeyleri	11
2.4.1. Tekrar eden katmanlarla yüzey modelleme	13
2.4.2. Yüzey durumları	13
2.4.3. Katıların enerji bant kuramı	13
3. TEORİK METOT	18
3.1. Temel Problem	18
3.2. Elektron–Elektron Etkileşmesi	20
3.2.1. Dalga fonksiyonu yaklaşımı.....	20
3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı	22
3.3. Elektron–İyon Etkileşmesi	27

	Sayfa
3.3.1. Tüm-elektron (all-electron) metodları	27
3.3.2. Potansiyelimsi (pseudopotansiyel) metot.....	27
3.4. Bloch Teoremi.....	28
3.5. Düzlem Dalga Hesaplamaları	29
4. KARBON NANOTÜPLER	30
4.1. Yapı.....	30
4.1.1. Grafit ve karbon nanotüpler	31
4.1.2. Kiralite vektörü	36
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	41
5.1. Rutil TiO_2 'in Genel Özellikleri.....	41
5.2. Örgü Parametresi Hesabı ve Balk Yapısı.....	41
5.3. Rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ yüzeyi.....	47
5.3.1. Rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ stokiyometrik yüzeyin atomik ve elektronik yapısı.....	48
5.3.2. Rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyinin atomik ve elektronik yapısı	52
5.4. Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM Yüzeyi Üzerine Tutunması.....	55
5.4.1. (3,3) ve (6,6) koltuk tipli tek duvarlı karbon nanotüplerin OSEM yüzeyi üzerine tutunması	55
5.4.2. (3,3) ve (6,6) koltuk tipli tek duvarlı karbon nanotüplerin TSEM yüzeyi üzerine tutunması.....	60
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	74

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü	7
Çizelge 2.2. Üç boyutta on dört örgü türü.....	8
Çizelge 4.1. KNT'lerin sınıflandırılması	37
Çizelge 5.1. Rutil TiO ₂ için PBE ve PW91 şemalarında hesaplanan önemli parametreler	43
Çizelge 5.2. Rutil TiO ₂ 'in yapısal parametreleri.....	43
Çizelge 5.3. Tetragonal kristal birim hücresine sahip rutil TiO ₂ 'in BZ'deki simetri noktaları	44
Çizelge 5.4. Beş tabakalı rutil TiO ₂ (110)-(1×2) stokiyometrik yüzeyinin atomların durumuna bağlı olarak yapının yeniden yapılanması sonucuna göre enerji karşılaştırılması.....	49
Çizelge 5.5. Altı ve yedi tabakalı rutil TiO ₂ (110)-(1×2) OSEM yüzeyinin tip-1 ve tip-2 yapılarının enerji karşılaştırması	54
Çizelge 5.6. Yedi tabakalı rutil TiO ₂ (110)-(1×2) OSEM tip-1 yüzeyinin atomların durumuna bağlı olarak yapının yeniden yapılanması sonucuna göre enerji karşılaştırılması.....	54
Çizelge 5.7. Şekil 5.19'da verilen yapıların arasındaki enerji karşılaştırılması.....	59
Çizelge 5.8. Şekil 5.20'de verilen yapılar için önemli parametreler.....	61

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. (W–S) hücresinin yapısı.....	6
Şekil 2.2. Bragg kırınımı	8
Şekil 2.3. Yüzey süper-hücre modeli.....	12
Şekil 4.1. Grafit'in tabakalar arası yapısı ve atomlar arası mesafesinin gösterimi	31
Şekil 4.2. Grafit'in enerji bant yapısı.	32
Şekil 4.3. Grafit'in noktalı ile gösterilen alanı temel hücre , \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 ilkel örgü öteleme vektörleridir	33
Şekil 4.4. Grafit'in ters örgü gösterimi. 1. BZ gölgeli olarak verilmiştir ve Γ , M, K yüksek simetrik noktaları belirtilmiştir.....	34
Şekil 4.5. Grafit içinde yer alan karbon atomları arasındaki sp^2 bağlanması.....	34
Şekil 4.6. a) Koltuk KNT, b) zikzak KNT, c) kiral KNT	35
Şekil 4.7. \vec{C}_h (OA) vektörü, T (OB) öteleme vektörü, R simetri vektörüdür, \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 ise birim vektörleridir.....	36
Şekil 4.8. \vec{G}_T ve \vec{G}_C ters örgü vektörlerinin gösterimi.....	39
Şekil 4.9. $\vec{R} = (\psi, \tau)$ simetri operasyonu, ψ nanotüp eksenine etrafındaki dönme açısı, τ ise T vektörü doğrultusundaki geçiş.	40
Şekil 5.1. Titanyum ve Oksijen atomlarından oluşan rutil TiO_2 'in tetragonal birim hücresi.	41
Şekil 5.2. Enerjinin örgü parametresine göre değişim grafiği.....	42
Şekil 5.3. Tetragonal kristal birim hücresine sahip rutil TiO_2 'in balk ve yüzey BZ'si.....	44
Şekil 5.4. (a) BZ'de ki yüksek simetri noktaları boyunca rutil TiO_2 'in balk enerji bandı, (b) balk enerji bandı ile ilgili kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	45

Şekil	Sayfa
Şekil 5.5. Rutil TiO_2 için (110) yüzeyinin, 1×1 , 1×2 ve 2×2 için izdüşümlenmiş balk bant yapıları.....	47
Şekil 5.6. Rutil TiO_2 'in [110] yüzeyi.	47
Şekil 5.7. Rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin stokiyometrik yüzeyinin atomik yapısı.....	48
Şekil 5.8. Yeniden yapılanmış beş tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ stokiyometrik yüzeyin (a) TiO_2 tabakası sabit, (b) orta tabaka sabit ve (c) atomlar serbest durumdayken atomik yapıları.....	49
Şekil 5.9. Farklı durumlarda yeniden yapılanma dikkate alındığında beş tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ stokiyometrik yüzeyin (a) TiO_2 tabakası sabit, (b) orta tabaka sabit ve c) atomlar serbest durumdayken yüzey bantları	50
Şekil 5.10. Beş tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin kararlı atomik yapısının (atomlar serbest) stokiyometrik yüzeyi için a) yüzey bandı b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunluğu.....	50
Şekil 5.11. (a) Yedi tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin kararlı atomik yapısı ve (b) bu yapı için yüzey bandı.	51
Şekil 5.12. Rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin stokiyometrik olmayan (OSEM) yüzeyinin atomik yapısı.	52
Şekil 5.13. a) dört, b) beş, c) altı ve d) yedi tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyinin atomik yapıları.....	53
Şekil 5.14. Altı tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyinin a) tip-1 b) tip-2; yedi tabakalı OSEM yüzeyinin c) tip-1 ve d) tip-2 atomik yapıları	53
Şekil 5.15. Yedi tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM tip-1 yüzeyinin kararlı olan durumunun (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunluğu	55
Şekil 5.16. (3,3) koltuk tipli TDKNT'nin (a) normal konumlu ve (b) rotasyonel konumlu atomik yapıları.....	56
Şekil 5.17. Şekil 5.16'da gösterilen (a) normal konumlu ve (b) rotasyonel konumlu (3,3) koltuk tipli TDKNT'lerin yük yoğunlukları	56
Şekil 5.18. (3,3) koltuk tipli TDKNT'nin (a) normal konumlu ve (b) rotasyonel konumlu atomik yapıları	57

Şekil	Sayfa
Şekil 5.19. (3,3) koltuk tipli TDKNT'lerin normal ve rotasyonel durumları (a) ve (b) de OSEM yüzeyindeki oksijenlere, (c) ve (d) de ise iki OSEM parçası arasına bağlanacak şekilde yerleştirilmeleriyle oluşan atomik yapılar.....	58
Şekil 5.20. (a) OSEM yüzeyi (b) TSEM yüzeyi, TSEM yüzeyi üzerine (c) (3,3) ve (d) (6,6) koltuk tipli TDKNT'lerin tutunmalarını gösteren atomik yapılar ve bantları.....	60
Şekil 5.21. (3,3) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine tutunmasını gösteren atomik yapı.....	62
Şekil 5.22. (3,3) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine tutunmasıyla oluşan yapının (a) elektronik bant yapısı ve (b) yük yoğunluğu	63
Şekil 5.23. (6,6) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine tutunmasıyla oluşan yapının (a) elektronik bant yapısı ve (b) yük yoğunluğu	65
Şekil 5.24. TSEM yüzeyinin ve bu yüzeye tutunmuş a) (3,3), b) (6,6) TDKNT'li yapıların karşılaştırmalı durum yoğunlukları	66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
ΔE	Enerji farkı
σ	Sigma bağı moleküler orbitali
π	Pi bağı moleküler orbitali
$d_{12,\perp}$	C–Ti atomları arasındaki dik uzaklık
$d_{23,\perp}$	Ti–Ti atomları arasındaki dik uzaklık
E_b	Bağlanma enerjisi
Kısaltmalar	Açıklama
YFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
VASP	Vienna <i>ab initio</i> simülasyon paketi
BZ	Brillouin bölgesi
W–S	Wigner–Seitz hücresi
YBZ	Yüzey Brillouin bölgesi
YYY	Yerel yoğunluk yaklaşımı
GGY	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
PAW	İzdüşümsel uzatılmış düzlem
LMTO	Lineer Muffin-tin orbital teori
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
DOS	Durum yoğunluğu
FLAPW	Full potential linearized augmented plane waves

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde, aktif olarak çalışılan malzemelerden biri 1991 yılında bulunan Karbon Nanotüp (KNT)'lerdir [1]. KNT'lerin iyi tanımlanmış atomik yapıları, yapısal kararlılıkları ve nanoboyutlu olmalarından dolayı kendilerine özgü mekaniksel ve elektriksel özellikleri vardır [2–4]. Bu benzersiz özellikler, gelecekteki nano elektrik cihazlar için, KNT'lerin pratik uygulamalarını işaret eden etkileyici araştırma alanları başlatmıştır [5]. Ayrıca KNT'lerin yarıiletken teknolojisinde kullanılmaya başlaması elektronik aygıt yapımında çok büyük bir atılım olacaktır [6].

KNT'lerin gelecek vaat eden birçok kullanım alanları vardır. En önemli kullanım alanları, KNT'lerin mikro elektronik devrelerde, tel materyali olarak görev üstlenmesi [5] ve bunun yanı sıra yarıiletken teknolojisinde ön plana çıkaran diğer bir görevi, nanoaygıtların ve cihazların oluşumunda kullanılmasıdır [7–10].

KNT'lerin bu istenilen amaçlar doğrultusunda tek başına kullanılması yerine teknolojik olarak önemli alttaşlara bağlanması esas koşuldur [9]. KNT'nin, oldukça kararlı bir malzeme olmasından dolayı, KNT yüzeyi ile alttaşların arasındaki uyumu yakalamak oldukça zordur [4].

KNT yüzeyi ile birleştirilmek üzere ilk akla gelen alttaş silisyum (Si)'dir. Si geçmişten günümüze kadar çalışılan ve özellikleri en çok bilinen alttaştır. Si'nin günümüz mikroelektronikteki önemi dikkate alınır, KNT'lerin varolan Si tabanlı yapılarla bileşimi sayesinde gelecekteki elektronik cihazlar geliştirilecektir [9, 11, 12].

Si alttaşına, KNT'nin tutunmasını araştıran teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Teorik olarak yapılan çalışmalara göre, Miwa ve arkadaşlarının bu konuyla ilgili üç bilimsel çalışmaları vardır. İlkinde, KNT'nin temiz Si(001) yüzeyine kimyasal olarak tutunduğunu ve bu yapının metalik karakter gösterdiğini bulmuşlardır [5]. Böylece, KNT'lerin Si tabanlı nano elektronik teknolojisinde, hem kontak hem de tel

materyali olarak kullanılabilirdiğini ileri sürmüşlerdir. Yaptıkları diğer çalışmalarında ise Miwa ve arkadaşları [7,8] hidrojenlenmiş Si(001) yüzeyine adsorplanan KNT'lerin yapısal ve elektronik özelliklerini araştırmışlardır. Bunun sonucunda, hidrojenlenmiş Si(001) yüzeyine KNT'lerin fiziksel olarak tutunduğunu ve metalik karakterinin değişmediğini gözlemlemişlerdir. Hidrojenlerin yarısı yüzeyden atıldığında KNT'nin metalik özellikleri artarken, hidrojenlerin hepsi atıldığında KNT'ler yarıiletken özelliğine sahip olabileceğini göstermişlerdir. Sonuç olarak bu yapı KNT'lerin yarıiletkenlerde kullanılabilceğini önerir. Ancak buldukları kimyasal bağlanma çok güçlü değildir. Lee ve Cho'nun yaptıkları çalışmada [9], metalik KNT'yi yine Si(001) yüzeyine tuturmaya çalışmışlardır. Miwa ve arkadaşları gibi [7,8] hidrojenlenmiş Si(001) yüzeyindeki hidrojen atomları tamamen kaldırıldığında, metalik karakterinin yarıiletkene döndüğü görülmüştür. Yaptıkları hesaplamalara göre, KNT'lerin Si(001) yüzeyine yine çok zayıf bir bağlanma yaptığını bulmuşlardır. Berber ve arkadaşları [10], aynı şekilde Si(001) yüzeyine tutunan KNT'lerin yarıiletkene dönüşüp veya metalik olarak kalması tutunduğu bölgeye göre değişim gösterdiğini söylemişlerdir. Bu da bize, fiziksel ile zayıf kimyasal bağlanmanın KNT'lerin bulunduğu bölgelere göre değişimini göstermişlerdir. Peng ve arkadaşları da [11], Lee'nin çalışmasındaki [9] gibi KNT'yi temiz Si(001) yüzeyine tutunmasını incelemişlerdir. Bu iki yapının aralarında kuvvetli bir bağ oluşabileceğini, fakat bu bağ sadece küçük çaplı KNT'lerde gözlenebileceğini söylemişlerdir. Ayrıca, Berber ve arkadaşlarının [10] çalışmasında belirtildiği gibi KNT'lerin karakter değişimlerinin KNT'lerin tutunduğu bölgelere bağlı olarak değiştiğini belirlemişlerdir.

Albrecht ve arkadaşları taramalı tünelleme mikroskobu (STM) kullanarak deneysel olarak yaptıkları çalışmada ise [12], KNT'nin hidrojenlenmiş Si(100) yüzeyine tutunması sonucunda metalik karakterinin değişmediğini ve bunun sonucunda yüzeye zayıf bağlarla tutunduğu görülmüştür. Aslında bu çalışma, KNT'nin tel materyali olarak kullanılabilceğine yardımcı olmuştur, ancak zayıf bağlanma sebebiyle olumsuzluklar yaratır. Teorik ve deneysel çalışmaların sonucunda, genel olarak KNT'lerin Si yüzeyine zayıf tutunduğu gözlemlenmiştir. Ancak KNT'lerin devrelerde istenilen amaçları gerçekleştirmek üzere alttaşlarına kuvvetli bir kimyasal

bağ ile tutunması gerekmektedir. Örneğin; tel görevinde dayanıklı olması, iletimi sağlayabilmesi için güçlü bir bağa sahip olması gibidir. Bu gözlemlerden yola çıkarak, Si yerine KNT yüzeyi ile uyumlu çeşitli alttaşları denemek amaçlanmıştır.

Elmasın benzersiz mekaniksel, ısı, elektriksel ve optiksel özellikleri vardır [13]. Bu sebeple teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, yarıiletken cihazların temelini oluşturmada kullanılan Si yerine elmasa yönelmişlerdir. Yan ve arkadaşları [13] KNT'leri hem temiz hem de hidrojenlenmiş elmas(100) yüzeyine tutunmasını çalışmışlardır. Hidrojenlenmiş elmas yüzeyinde KNT'lerin Si'da olduğu gibi [7, 8] zayıf bağlarla tutunduğunu bulmuşlar ve buna göre KNT'nin metalik karakteri kendini korumuştur. KNT'ler temiz elmas yüzeyindeyken ise hem zayıf hem de kuvvetli kimyasal bağlar bulunmuştur. Bu sonuca göre, nano devrelerde KNT ile kullanılmak üzere uygun alttaşın Si yerine elmasın daha güçlü bir yapı sağlayacağı düşünülmüştür. Ancak geleceğin teknolojisi yüksek dielektrik sabitli yarıiletken metal oksit malzemelere dayalı olacaktır [14] ve aynı zamanda KNT'lerle ilgili amacı gerçekleştirmek için de maliyetin ucuz olması gerekmektedir. Bu yüzden, diğer yüzeylere bir başka alternatif olarak bu çalışmada titanyum dioksit(TiO_2) alttaşı düşünülmüştür.

TiO_2 yüksek dielektrik sabitine ve kırılma indisine sahiptir. TiO_2 'in diğer bir önemli özelliği de çok kararlı ve düzgün yüzeylere sahip olmasıdır. TiO_2 tek kristal olarak elde edilebilir ve işlenebilir. TiO_2 yüzeylerinin önem taşıyan üç polimorfu vardır. Bunlar: rutil, anataz ve brukittir. En çok çalışılan kararlı polimorfları rutil ve anatazdır [15,16]. Rutil ve anataz polimorflarının son yıllarda güneş pillerindeki kullanımını oldukça önemlidir [15]. Bu polimorflar aynı kimyasal formüle sahiptirler. Ancak fiziksel özellikleri ve kristal formları birbirinden farklıdır. Her bir polimorfun kendine özgü kullanım alanları vardır. TiO_2 rutile çoğunlukla elektronik cihazlarda kullanılır [15]. Örneğin, ince film kapasitörleri ve gaz sensörleri gibi [15–18]. Buna ilaveten parlak beyaz renginden dolayı boya endüstrisinde beyazlatıcı pigment olarak da kullanılır. TiO_2 'in anataz polimorfu ise, yüksek fotoreaktivitesinden dolayı, genellikle fotokataliz, fotoelektrokataliz uygulamalarında ve fotoelektrokimyasal uygulamalarında kullanılır [15]. Aslında TiO_2 geniş yasak enerji aralıklı bir

yarıiletken olmasına rağmen bahsedilen özelliklerinden dolayı teknolojik olarak ilgi kaynağı olmaktadır. Rutilin yasak enerji aralığı 3,03 eV [15, 19, 20] anatazın ise 3,18 eV [15]'dur.

Anataz polimorfu katalitik olarak daha aktiftir [21]. Buna rağmen yapılan deneysel [17] ve teorik [15, 18, 21, 22] çalışmaların sonucunda, rutil TiO_2 polimorflarının arasında en kararlı olanıdır. Özellikle rutilin geniş uygulama alanlarının olması, normal koşullarda rutilin kendiliğinden kristalleşebilen polimorfa sahip olması ve yüksek simetrik bir yapı özelliği taşıması gibi özelliklerinden dolayı en çok araştırılan polimorftur [22]. Rutilin en kararlı yüzeyi teorik [13,16–18, 21–26] ve deneysel olarak [27,28] (110) yüzeyidir. Bu yüzey en düşük enerjiye sahiptir. Anatazın ise en düşük enerjiye sahip yüzeyi (001) yüzeyidir [16, 29].

Literatürde, TiO_2 yüzeyine KNT'nin tutunmasını araştıran kuramsal bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada hem bilimsel hemde teknolojik yönden büyük önem taşıyan koltuk tipli tek duvarlı KNT'nin (TDKNT) rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzeyi üzerine tutunması yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan *ab initio* hesaplamaları VASP kodu kullanılarak araştırıldı ve bunun bazı durumlarda mümkün olabileceği öngörüsüne ulaşıldı.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde kristal yapı, katıların enerji bant kuramı ve Brillouin bölgesi hakkında bilgiler verildi.

2.1. Kristal Yapı

Kristal yapı, belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen atom veya atom gruplarının bu düzenlerini üç boyutta periyodik olarak devam ettirmeleri sonucu oluşur. Kristali iki ayrı parçadan meydana gelmiş gibi düşünebiliriz. Bunlar; örgü ve baz'dır. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Örgü uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Atomların kristal yapısını oluştururken ortaya çıkardığı düzeni bir nokta olarak kabul edecek olursak, üç boyutta oluşan kristal, noktalardan yapılmış bir kafes gibi düşünülebilir. İşte bu kafes *örgü*; bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atom grubuna *baz* denir. Bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşur. Örgü bir çeşit matematik soyutlamadır, atomlardan oluşan bir baz bu örgünün her düğüm noktasına yerleştiğinde kristal oluşur. Sembolik olarak,

$$\text{örgü} + \text{baz} = \text{kristal yapı}$$

ile ifade edilir [30].

Örgü noktaları matematiksel olarak, örgü üzerinde alınan bir noktadan çıkan üç boyutta $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ örgü vektörleri ile gösterilir. Buna göre, \vec{r} konumlu bir yerdeki atomdan baktığımızda kristalin görünümü nasıl ise, \vec{r}' konumlu bir yerdeki atomdan baktığımızda kristalin görünümü nasıl ise \vec{r}' konumlu bir yerde de aynı olur ve konum vektörü;

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

şeklinde verilir.

Buradaki , n_1 , n_2 , ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayıdır. İşte, Eş. 2.1 ile tanımlanan \vec{r}' noktası kümesine örgü adı verilir [30]. Herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde n_1 , n_2 , ve n_3 tam sayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine *ilkel öteleme vektörleri* denir [30]. Bu vektörler ile tanımlanan bir kristali temsil edebilecek en küçük hacimli birim yapıya *ilkel birim hücresi* denir. İlkel hücre

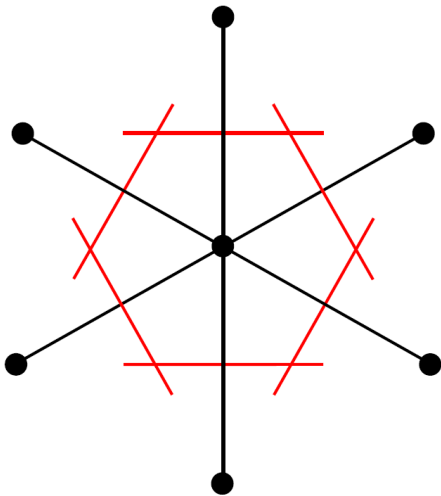
$$T = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.2)$$

ile tanımlanan kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur [2]. Örgü üzerinde herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir. Bu hücrenin hacmi

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

İlkel hücre seçimi için başka bir yol olarak Wigner–Seitz (W–S) hücresi gösterilebilir.



Şekil 2.1. W–S hücresinin yapısı

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi W–S hücresi belirlenirken, ilk olarak bir örgü noktası seçilir ve en yakın komşu noktalarına yapı doğrusu çizilir. Yapı doğrusuna dik ortadan bölecek şekilde doğrular çizilir. En küçük kapalı alan W–S hücresini tanımlar.

İlkel hücredeki atomların konumları ve türlerine *baz (basis)* denir. Bir kristal tekrar eden bir hücresindeki (ilkel birim hücre) atomların konumları ve tipiyle tamamen tanımlanabilir. Birim hücrenin tekrarları (ötelemeleri) belirli kurallara dayanır ve örgü öteleme vektörlerinin boyları ile aralarındaki açılarının değerlerinde kısıtlama olmadığı takdirde olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. Belirli kısıtlamalar sonucu elde edilen örgü türlerine Bravais örgüleri adı verilir. İki boyutta beş adet Bravais örgüsü vardır. Bunlar,

Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü [30]

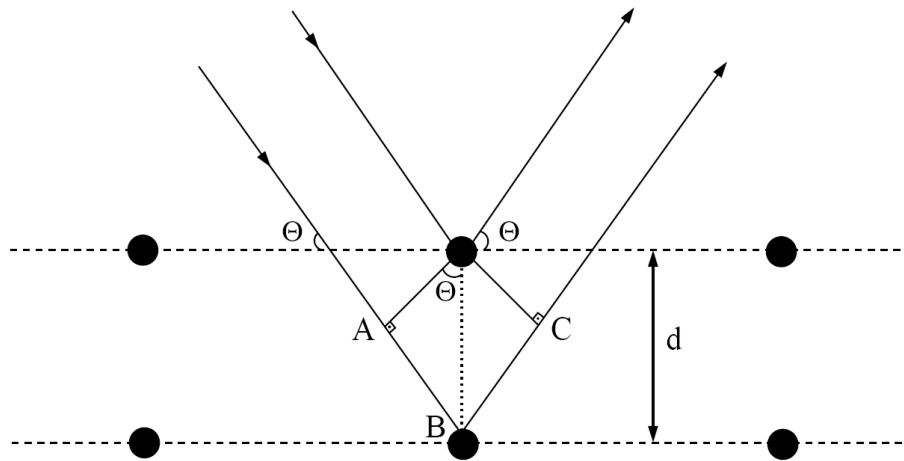
	Örgü Sayısı	Birim hücre eksen ve açıları özellikleri
Kare Örgü	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 ; \alpha = 90^\circ$
Altıgen Örgü	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 ; \alpha = 120^\circ$
Dikdörtgen Örgü	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 ; \alpha = 90^\circ$
Merkezli Dikdörtgen Örgü	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 ; \alpha = 90^\circ$

Üç boyutta, yedi kristal sisteminde 14 çeşit Bravais örgü tanımlanmaktadır. Çizelge 2.2’de yedi kristal sisteminde tanımlanan bu örgülerin birim hücre eksenlerinin ve açıları özellikleri verilmiştir. Burada $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ve α, β, γ ’ların hepsine birden *hücre parametreleri* denir.

Çizelge 2.2. Üç boyutta on dört örgü türü [30]

Sistem	Örgü Sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Triklinik	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Kübik	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3; \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Trigonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3; \alpha = \gamma = \beta < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Altıgen	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Kristalin yapısında bulunan atomlar kırınım yoluyla gözlenebilirler. Kırınım, ilerleyen dalganın farklı dalgaboylu bir engelden geçerken, geliş doğrultusundan sapması şeklinde tanımlanabilir. Kırınım dalgaboyuna ve kristal yapısına bağlıdır. Bragg kırınımı şematik olarak aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.2. Bragg kırınımı

Paralel atom düzlemleri arasındaki uzaklık d ise, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ 'dır. Yapıcı girişim olayı için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boyunun tam katları olması gerekir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

Eş. 2.4 Bragg yasası olarak bilinir. Bragg yansımalarının gerçekleşmesi için $\lambda \leq 2d$ olması gerekir. Bragg yasası örgünün periyodik olmasının bir sonucudur [30]. Ayrıca bir kristalde dalga ilerlemesinin karakteristik özelliği Bragg yansımasıdır.

2.2. Ters Örgü Vektörleri

Ters örgü vektörlerinin kullanılma sebeplerinin en önemlileri; Heisenberg belirsizlik ilkesidir. Bu ilkeyle momentum uzayına geçiş yapılır. Momentuma ulaşmak elektronun konumuna ulaşmaktan daha kolaydır. Diğer bir sebep; ilerleyen dalga fonksiyonu $\vec{\psi}_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ olmasıdır. Başka bir sebep olarak da gerçek uzaydaki atomik uzaklıkların küçük olmasıdır. Ters örgü uzayına geçince bu değer $1/\text{uzaklık}$ olarak belirtilmesi değeri büyütür.

Ters örgü, aşağıdaki denklem gibi türetilir.

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} \vec{m}_j \vec{b}_j \quad (2.5)$$

Burada \vec{m}_j 'ler sıfır, pozitif veya negatif tamsayılardır ve \vec{b}_j 'ler ters örgünün ilkel öteleme vektörleridir. Birim hücrenin hacmi ve ters örgünün hacmi aşağıda verildiği gibidir.

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \Omega' = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.6)$$

Ters örgünün ilkel öteleme vektörleri, kristal örgünün ilkel öteleme vektörleriyle tanımlanırsa;

$$\begin{aligned}
\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \\
\vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \\
\vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Basit tetragonal kristal örgünün ilkel öteleme vektörleri:

$$\begin{aligned}
\vec{a}_1 &= a\hat{x} \\
\vec{a}_2 &= a\hat{y} \\
\vec{a}_3 &= c\hat{z}
\end{aligned} \tag{2.8}$$

Burada \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} birim uzunlukta dik vektörlerdir. Hücre hacmi

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = a^2 c \tag{2.9}$$

ters örgü vektörleri ise,

$$\begin{aligned}
\vec{b}_1 &= \left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{x} \\
\vec{b}_2 &= \left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{y} \\
\vec{b}_3 &= \left(\frac{2\pi}{c} \right) \hat{z}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

2.3. Brillouin Bölgesi

Ters örgü vektörlerinin oluşturduğu hacim *Brillouin bölgesi* (BZ)'dir. Bu bölge bir kristalin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerini yansıtır. Bir BZ ters örgüde W-S ilkel hücresi olarak tanımlanır. Birinci BZ, başlangıç noktasından çıkan ters örgü

vektörlerinin orta noktalarına dik olacak şekilde geçirilen düzlemler tarafından tamamen kapatılan en küçük hacimdir [31].

BZ'nin önemi; kırınım koşulu

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (2.11)$$

şeklinde verilen denklemin çarpıcı bir geometrik ifadesi oluşundadır [30]. Eşitlik 2.11'in geometrik yorumu, eğer \vec{k} , örgü vektörü \vec{G} 'yi dik olarak ikiye bölen düzlemde bulunuyorsa saçılma şartları sağlanıyordur şeklindedir [32]. Yüzey BZ (YBZ) ise yüzeye dik şekilde periyodikliğin tanımlanmasıdır.

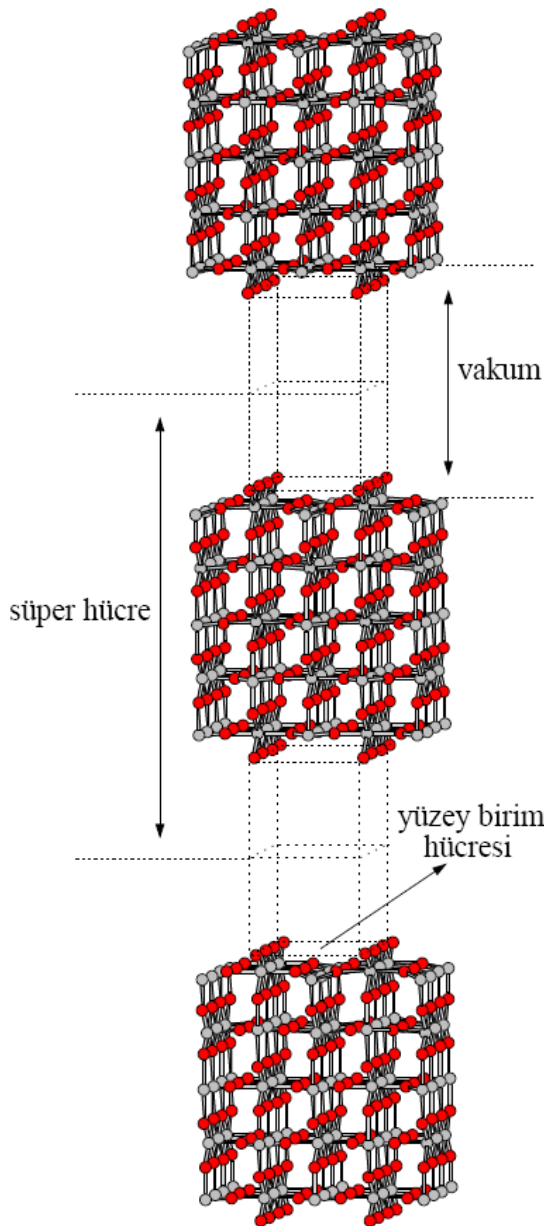
2.4. Yarıiletken Yüzeyleri

Katılar elektrik iletim kabiliyetine göre iletken, yarıiletken veya yalıtkan olmak üzere üç grupta toplanabilirler. Maddeye elektrik alan uygulandığında elektronları kolayca hareket eden maddelere iletken madde denir; uygulanan elektrik alanla elektronları kolayca hareket etmeyen maddeler yalıtkan maddeler denir. Yalıtkan ile iletken arasında olan malzemeler de yarıiletken olarak bilinir.

Balk, çok sayıda atomik tabakadan oluşan 3-boyutlu bir yapıdır. Balktaki atomlar belirli bir düzen içerisinde. Yüzey ise birbiriyle sıkı temasta olan iki katıyı birbirinden ayıran ve böylece katıdan farklılaşan az sayıdaki atomik tabakadır ve yüzey iki boyutludur. Balkta gözlenen periyodik yapı yüzeydeki elektronik düzenin değişmesinden dolayı yüzeyde yok olmaktadır. Yüzey kesilerek ve büyütülerek elde edilir. Katıyı bölüp yüzeyi oluşturmak için atomlar arasındaki bağların kırılması gerekir. Bu çok fazla bir enerji gerektirir ve bu gerekli enerjiye *yüzey serbest enerjisi* denir [33].

Kopuk bağ sisteminin serbest enerjisini ne zaman minimum yapacak koordinat bulunursa, işte o zaman yüzey 'durulmuş (relaxed)' veya 'yeniden yapılanmış

(reconstructed)' olur. [32]. Yüzeydeki atomların yüzey tarafındaki bağ kuvvetlerinin yokluğu nedeniyle oluşan bozulma, yüzey ve yüzey yakınındaki atomların toplam serbest enerjiyi azaltacak şekilde yeni denge konumları oluşturması *durulma (relax)* olarak adlandırılır. Bu durumda yüzey atomları balk pozisyonlarını değiştirir fakat yüzey periyodisi değişmez. Atomik yapıların üst katmanlarının yeniden düzenlendiği ve durulmanın ikisinde var olduğu duruma, yani yüzeyde balktan daha farklı bir yapılanma olmasına *yeniden-yapılanma (reconstruction)* denir.



Şekil 2.3. Yüzey süper-hücre modeli

2.4.1. Tekrar eden katmanlarla yüzey modelleme

Yüzey çalışmaları için, süper-hücre (supercell) [34] tanımı kullanılarak yüzey normal boyunca periyodik olduğu düşünülür. Yani yüzey, vakum–material–vakum sandviçini içeren süper-hücre iskeletiyle Şekil 2.3’de ki gibi oluşturulabilir.

Bu süper-hücre tekniği yüzeye dik yapay periyodikliğe izin verir. Böylece de düzlem dalgalar ve üç-boyutlu periyodik sınır koşulları kullanılabilir. Ayrıca vakum tabakaları yeterince geniş olursa komşu katmanların yüzeyleri birbirleriyle etkileşmez.

2.4.2. Yüzey durumları

Gerçekte sonsuz kristal yoktur, ancak Bloch teoremi sadece sonsuz kristallere uygulanabilir. Balktan yüzeye doğru gidildikçe bu yaklaşım sorun yaratabilir. Yüzey ile ilgili bu durum, Bloch teoremine uymaz ve bant aralığında yer alabilir. Yüzeyden gelen bu durumlar yeniden yapılanma sonucundan gelebilirken, bazen de nereden geldikleri anlaşılmaz [35]. Eğer bu bantlar, dolu veya boş balk durumlarından biriyle üstüste binerse, balk durumlarıyla etkileşirler ve bunlar yüzey rezonans durumları olarak adlandırılırlar. Fakat bu bantlar yasak enerji aralığının en az bir bölümüne uzanabilirler. Bu durumda bunlar yüzey durumları olarak adlandırılır [31].

2.4.3. Katıların enerji bant kuramı

Bir katının enerji bandı yapısı, onun iletken, yalıtkan ya da yarıiletken olacağını belirler. Bant teorisi, bir katıdaki elektronların davranışını tanımlar. Bu teoriye göre, katıda elektronlar tarafından doldurulacak sürekli enerji bantları ve elektronların bulunamayacağı enerji aralıkları bulunur. Enerji bantlarının oluşumunu anlamamanın en basit yolu tek tek atomların enerji düzeylerinin, bir katıyı oluşturmak üzere atomlar gitgide birbirine yaklaştığında nasıl değiştiğine bakmaktır. Yani, atomlardaki elektronların yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarlama ilkesi etkisini göstermeye başlar. Bu ilkeye göre nasıl bir atomda aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz ise, katı içindeki elektronlardan da aynı kuantum sayılarına sahip iki

elektron bulunamaz. Sonuçta, atomlar birbirine yeteri kadar yaklaştıkça etkileşirler ve aralarında bağ kurulur [31]. Atomik enerji düzeyleri yarılmaya başlar. Atomik enerji düzeyleri yarılmaya başladıkça bu düzeyler fazlalaşır ve birbirlerine yakın olacak duruma gelerek bandları oluştururlar.

Elektronların bulunabileceği izinli enerji seviyelerine *bant* denir. Elektronların işgal edemeyeceği enerji seviyesi bölgesi ya da bir bandına *yasak enerji bandı* denir. $T=0$ K 'de en yüksek dolu seviyeye *valans bant* denir. $T=0$ K 'de valans bandının üstündeki ilk boş seviyeye *iletkenlik bandı* denir. İzinli enerji bantları tamamen boş ise kristal, bir yalıtkan gibi davranır, çünkü elektronlar bir elektrik alanda hareket edemezler. Bir veya daha çok bant yarı dolu ise kristal, bir metal gibi davranır. Bir veya daha çok bant zayıf oranlarda dolu veya boş ise kristal bir yarımetal veya yarıiletken olur. Bant aralığındaki en önemli şey ise *Fermi enerji çizgisidir*. Fermi enerjisinin altındaki tüm elektronik durumlar dolu, üstündekiler ise boştur ($T=0$ K). Eğer bant tamamen doluyorsa ve iletim bandına geçecek kadar kuvvet kaynağı yoksa yarıiletken yalıtkan gibi davranır. Elektron üst banda transfer olduğunda valans bantda boş bir bant bırakır ve bu deşik (hole) olarak bilinir. Yarıiletkenler arasındaki önemli fark, valans bandının (E_v) üstündeki ve iletim bandının (E_c) en altındaki enerjiden sorumlu esas bant aralığında yatar. Bu bize materyallerin elektronik özelliklerini hassas şekilde kontrol etmemize izin verir. Eğer valans ve iletim bant kenarları aynı k-değerinde ise buna direk bant aralığı denir. Eğer onların kenarları farklı k değerlerinde ise buna da indirek bant aralığı denir.

Kristal içindeki elektronun maruz kaldığı potansiyele göre iki model vardır. Serbest elektron ve yarı serbest elektron modelidir.

Schrödinger dalga denklemi

$$H\psi = \varepsilon \psi \quad (2.12)$$

şeklinde verilir.

Amacımız kristal bir sistemi anlayabilmek için, bu özdeğer denklemini çözmektir. Serbest elektron modeli; metal içindeki elektronların serbest parçacıkların oluşturduğu bir gaz gibi davrandığını varsaymaktadır [30]. Elektronların katı içerisinde iyon kolları ile etkileşmediği düşünülür. Ayrıca, metallerin fiziksel özelliklerinin büyük bir bölümü bu serbest elektron modeli ile açıklanabilir.

Serbest elektron modelinde bu deklemin çözümü için dalga fonksiyonu

$$\vec{\psi}_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.13)$$

burada \vec{k} dalga vektörü olmak üzere verilir ve

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.14)$$

momentumuna sahip ilerleyen dalga yapısındadır. Buna göre

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.16)$$

olarak verilir [30].

Serbest elektron modelinde metal, yarı metal, yarıiletken ve yalıtkanlar arasındaki farkı yanıtsız bırakmaktadır. İletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı anlamak için, serbest elektron modelini genişletmek ve kristaldeki periyodik örgü yapısını hesaba katmak gerekir. Yarı serbest elektron modelinde potansiyel göz önüne alınmaktadır. Ayrıca enerji bantlarının diğer oluşma sebebi olarak bilinir. Burada, atomlar arasındaki etkileşmeler değerlilik elektronlarının davranışını, atomcul etkileşmeler

yoluyla doğrudan değil bu etkileşmelerin ortaya çıkardığı kristal örgüsü yoluyla dolaylı olarak etkiler.

Periyodik bir potansiyelde Shrödinger denklemi çözümlerinin alacağı özel şekil aşağıdaki Bloch formülü ile verilir:

$$\vec{\psi}_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.17)$$

burada, $u_k(\vec{r})$ kristal örgüsünün periyoduna sahip bir fonksiyondur ve denklem buna göre çözülür.

Eş. 2.17. yapısındaki tek-elektron dalga fonksiyonuna *Bloch fonksiyonu* denir. İyonların elektronlarla etkileştiğini belirten periyodik potansiyel vardır. Dalga denkleminin tam çözümü olduğu periyodik bir potansiyel için dalga denklemi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = \varepsilon\psi \quad (2.18)$$

şeklinde verilir.

Burada $U(x)$ potansiyel ve ε enerji özdeğeridir [30]. Momentumu p olan bir serbest elektronun de Broglie dalga boyu:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.19)$$

bağlı olmayan düşük enerjili elektronlar kristal içinde serbestçe dolaşabilirler. Çünkü dalgaboyları a örgü aralığına göre daha büyüktür. Bir metaldeki fermi enerjisindeki elektronlar gibi daha yüksek enerjili elektronların dalgaboyları a ile kıyaslanabilir büyüklükte olup bu elektronlar aynen x-ışınları veya kristale dışarıdan gönderilen elektronlar gibi kırınımına uğrarlar [36]. Bu kırınım da 2. bölümde bahsedilen Bragg

kırınımıdır. Enerji aralıklarının oluşmasının nedeni kristalde elektron dalgalarının Bragg yansımasıdır.

3. TEORİK METOT

Bu bölümde elektron–elektron, elektron–iyon etkileşmeleri ve bu etkileşmenin oluşturduğu potansiyellerin Schrödinger denkleminde nasıl kullanılacağı görülecektir.

3.1. Temel Problem

Bir kristal sistemde etkileşen elektronların ve iyonların davranışları ψ dalga fonksiyonu ile ifade edilir. ψ dalga fonksiyonu, fiziksel bir sistemde bulunan bütün taneciklerin konumlarına ve zamana bağlıdır. Böyle bir sistemin taban durum özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir. Ayrıca bu dalga fonksiyonu Schrödinger denklemini sağlamalıdır. Bu denklem şu şekilde yazılır:

$$\hat{H} \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.1)$$

Burada \hat{H} Hamiltoniyen operatörünü, $\psi_i(\vec{R}, \vec{r})$ dalga fonksiyonunu, E_i sistemin toplam enerjisini, \vec{R} tüm iyonları ve \vec{r} de sistemdeki elektronları temsil eder [33]. Spin-orbit göz ardı edilerek Hamiltoniyen şu şekilde yazılabilir:

$$H = T_{iyon} + V_{iyon-iyon} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-iyon} \quad (3.2)$$

Burada T_{iyon} iyonların kinetik enerji operatörü, $V_{iyon-iyon}$ iyonların potansiyel enerji operatörü, T_{el} elektronların kinetik enerji operatörü, V_{el-el} elektron–elektron etkileşmesini ve $V_{el-iyon}$ elektron–iyon etkileşmesini temsil eder. Eş. 3.1'in çözümü çok elektronlu bir sistem için oldukça zordur. Bu zorluğu basitleştirebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşımlardan bir tanesi Born–Oppenheimer yada adiabatik yaklaşımıdır. Born–Oppenheimer yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini

çözmeye çalışan yaklaşımlardan birisidir [37]. Temelde çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok daha ağırdır ($M_{\text{çekirdek}} \approx 1836 \times m_{\text{elektron}}$). Yaklaşımda, bu durum dikkate alınarak çekirdek sabitlenmiş bir parçacık olarak düşünülmüştür. Bir diğer ifadeyle, elektronlar çekirdeğin konumundaki değişimlerden ani olarak etkilenirler. Schrödinger denklemini çözmek için, Born–Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak toplam dalga fonksiyonu ise

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\eta(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.3)$$

olmak üzere iyonik ve elektronik dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir. Burada \vec{R} iyonların konumlarını ($\vec{R}_i : i = 1, \dots, N$), \vec{r} ise elektronların konumlarını ($\vec{r}_i : i = 1, \dots, M$) temsil eder. $\chi(\vec{R})$ elektronik dalga fonksiyonunu ifade eder ve \vec{R} 'nin iyonik dağılımına bağlıdır. $\eta(\vec{R}, \vec{r})$ 'de iyonik dalga fonksiyonu olup sadece elektronların koordinatlarına ve iyonların konumlarına bağlıdır. Eş. 3.1 ve Eş. 3.3 birleştirilirse iki yeni eşitlik elde edilir:

İyonlar için,

$$[\hat{H}_{\text{iyon}} + E_{el}(\vec{R})]\chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}) \quad (3.4)$$

Elektronlar için,

$$[\hat{H}_{el}] \eta(\vec{R}, \vec{r}) = E_{el} \eta(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.5)$$

eşitlikleri ile verilir [33].

Elektronlar için Hamiltonyen

$$\hat{H}_{el} = T_{el} + V_{el-iyon} + V_{el-el} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i V_{el-el}(\vec{r}_i) \quad (3.6)$$

şeklinde yazılabilir. Eş. 3.6'daki terimler sırasıyla, T_{el} , $V_{el-iyon}$ olarak da ifade edilen V_{ext} iyon ve elektron arasındaki etkileşim, V_{el-el} elektron–elektron etkileşmesidir. Elektronlar, çekirdek korları tarafından üretilen ve elektronları atoma bağlayan V_{ext} dış potansiyelinde hareket ederler. V_{ext} tüm-elektron metodu ya da potansiyelimsi metotlarından biriyle açıklanabilir.

3.2. Elektron–Elektron Etkileşmesi

Eş. 3.5 birçok karışık özdeğer problemi içerdiğinden dolayı çözümü oldukça zordur. Schrödinger denkleminin çözümü için iki yaklaşım vardır. Bunlar, Schrödinger denklemini tek parçacıklı denkleme indirgeyen dalga fonksiyonu yaklaşımı ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımıdır.

3.2.1. Dalga fonksiyonu yaklaşımı

Bu yaklaşım iki temel teoreme dayanmaktadır. Bunlar, Hartree teorisi ve Hartree–Fock teorisidir. Bu teorilerde temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılır.

Hartree teorisi

Hartree, çok cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir kümesi olarak öngörmüştür. N elektronlu bir sistem N tane denkleme sahiptir. Bu teoride çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, N tane tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [38]. Buna göre dalga fonksiyonu,

$$\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Pi \quad (3.7)$$

$$\eta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.8)$$

şeklinde verilir.

Hartree'nin önerdiği tek parçacık eşitliği

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i^H \phi_i(\vec{r}) \quad (3.9)$$

şeklindedir. Burada, $V_H(\vec{r}_i)$ Hartree'nin önerdiği potansiyelidir ve Coulomb potansiyelini ifade eder. E_i^H 'de Hartree yaklaşımına göre toplam enerjidir.

Eş. 3.9 kendi içeriğinden çözülebilen tek parçacıklı bir eşitliktir. Ancak, Hartree yaklaşımı Pauli Dışarlama ilkesini ihmal eder. Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Ayrıca, bu ilkeye göre dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarının değiş-tokuşu halinde antisimetrik olmalıdır. Hartree dalga fonksiyonları ise simetrik bir özelliğindedir. Hartree teorisindeki bu eksiklik, Hartree-Fock tarafından düzeltilmiştir.

Hartree-Fock teorisi

Hartree-Fock teorisi, elektronun değiş-tokuş (exchange) enerjisini ve dalga fonksiyonunun antisimetrisini (Pauli Dışarlama İlkesi) hesaba katarak Hartree Teorisi'ni geliştirdi. Buna göre; E^{HF} Hartree-Fock enerjisi,

$$E^{HF} = E^H + E^{ex} \quad (3.10)$$

olmak üzere, E^H Hartree enerjisi ve E^{ex} elektron değiştokuş enerjisinden oluşur. Pauli dışarlama ilkesine göre, elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, sistemin iki elektronun yerdeğiştirmesi ile

$$\phi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\phi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (3.11)$$

şeklinde antisimetrik hale gelir. Bu eşitliği sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinatı ile tanımlanabilir [39]. Hartree–Fock denklemi enerji beklenen değerini en küçük yapan Eş. 3.12’deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) + V_{ex}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i^{HF} \phi_i(\vec{r}) \quad (3.12)$$

biçiminde ifade edilir. Burada, $V_{ex}(\vec{r})$ değiş tokuş potansiyelidir.

Hartree–Fock hesaplamaları atomların temel enerji durumu için sürdürülmüştür, ancak katılar için oldukça karmaşık bir hesap yapar.

3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı

Thomas–Fermi teorisi

Thomas–Fermi (TF) teorisi, elektronlar sistemi için temel değişken olarak dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanmayı önermektedir. Kararlı bir elektron gazı için yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile temsil edilir. Bu yaklaşım atomlar için doğru iken, moleküller için iyi bir bağlanma enerjisi vermez. TF teorisi elektronlar arasındaki değiş–tokuş teorisini ve korelasyonu ihmal etmiştir. Bu ihmal de doğruluğunu sınırlar. Hohenberg [40], Kohn ve Sham [41] bu problemi çözmek için çalışmalar yapmışlardır.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

İlk olarak fonksiyonelin bir tanımı yapılırsa; bir fonksiyonel, bir fonksiyonu reel ve karmaşık sayılara dönüştürebilen bağlantılardır [38]. Genellikle köşeli parantezlerle gösterilir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), atom, molekül ve katıların

elektronik yapılarını hesaplayabilen başarılı bir teoridir. Son yıllarda katıların balk ve yüzey özelliklerinin yanı sıra nanotüplerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır [40–43]. Katı içerisindeki elektronların kuantum mekaniksel davranışlarını inceleyebilmek için Schrödinger denklemini çözmek gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini tam olarak çözebilmek mümkün değildir. Çünkü aynı anda yaklaşık 10^{23} tane diferansiyel denklemi çözebilmek için aşırı bilgisayar işlem yükü gerektirir ki bu da neredeyse imkansız hale gelir. YFT atomik sistemler için çok cisim probleminin çözümünü kolaylaştıran bir metottur. YFT'nin amacı, elektronik sistemin toplam taban durum enerjisinin tüm terimlerini dalga fonksiyonu ile ifade etmek yerine, yoğunluk fonksiyoneline bağlı olarak yazmaktır. Born–Oppenheimer yaklaşıklığı ile çekirdeklerin hareketini, elektronların hareketinden ayıran ve Hohenberg–Kohn (HK) teoreminden [40] hareket ile elde edilen YFT, N elektron etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ cinsinden ifade etmektedir. Daha sonra Kohn–Sham (KS) denklem sistemi yani lineer olmayan öz-uyumlu tek parçacık Schrödinger denkleminin çözümleri, $\{\psi_i\}$ moleküler yörüngemlerinin bir kümesi cinsinden tanımlanır ve N elektronların sayısı olmak üzere taban durum parçacık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.13)$$

şeklinde tanımlanır [41].

Hohenberg–Kohn teoremi

YFT, Hohenberg–Kohn (HK) teoreminden hareket ile elde edilir [40]. Temelde iki teorem vardır [31, 40, 44]. Bunlar;

1. Teorem: Bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen elektronların sisteminde, V_{ext} potansiyeli taban durum yoğunluğu $\rho_0(\vec{r})$ tarafından tam olarak tanımlanabilir.

1. *Sonuç*: Böylece hamiltonyen, tam olarak belirlendiği için taban ve uyarılmış haldeki tüm durumlar için çok cisim dalga fonksiyonu belirlenir. Bu sayede sistemin tüm özellikleri, taban durum yoğunluğu $\rho_0(\vec{r})$ verilmesiyle belirlenir.

2. *Teorem*: Herhangi bir dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ altında, enerji için genel bir fonksiyonel olan $E[\rho]$, $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna bağlı olarak tanımlanabilir. Herhangi özel bir $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinde, sistemin taban durum enerjisi bu fonksiyonelin evrensel minimum değeri olur ve fonksiyoneli minimum yapan $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu, tam taban durum yoğunluğu $\rho_0(\vec{r})$ 'dir.

2. *Sonuç*: Yalnız $E[\rho]$ fonksiyoneli, taban durum enerjisi ve yoğunluğunu tanımlamak için yeterlidir.

Kohn–Sham denklemleri

YFT uygulamalarının birçoğu temel olarak HK teoreminden elde edilen Kohn–Sham denklemlerini (KS) kullanır. KS yaklaşımında çok-cisim sistemlerinin özelliklerini tam olarak hesaplayabilmek için bağımsız parçacık modeli kullanılmaktadır [44]. Bu yaklaşım orijinal etkileşen taban durum yoğunluğunu, seçilen etkileşmeyen bir sistemin taban durum yoğunluğuna eşit kabul eder. Yani KS denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu etkileşmeyen bir sistem için bağımsız parçacık denklemlerine yol açar ve bu denklemler, yoğunluğun bir değiş tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine yerleştirilmiş çok cisim terimleri ile tam olarak çözülebilir. Kohn–Sham teoremine göre enerji çok elektronlu bir sistemin çözümü için tanımlanan etkin potansiyel:

$$V_{etkin} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.14)$$

şeklinde verilir. Bunlara göre, Schrödinger denklemine benzer bir denklem elde edilir:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E_i \phi(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Eş. 3.15’de şu şekilde yazılabilir;

$$[\hat{T} + V_{etkin}] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.16)$$

Buradaki önemli bir fark V_{etkin} ’dir ki bu da yoğunluğa ve dolaylı olarak orbitallere bağlı olan V_H , V_{xc} ve V_{ext} terimlerinin toplamı olarak tanımlanabilir. Ancak orbitallerdeki her değişimin potansiyeli etkilediği göz ardı edilemez.

Denklem öz-uyumlu çözümlenmelidir. Buna göre,

- 1- Verilen başlangıç yoğunluğundan V_{etkin} hesaplanır.
- 2- V_{etkin} Schrödinger benzeri $[\hat{T} + V_{etkin}] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r})$ denkleminde yerine yazılıp $\phi_i(\vec{r})$ ’ler elde edilecek.
- 3- Elde edilen $\phi_i(\vec{r})$ ’ler $\rho(\vec{r}) = \sum_n^{N_e} |\phi_n(\vec{r})|^2$ ’de yerine yazılarak yeni yoğunluk elde edilecek.
- 4- Belirlenen hassasiyet sağlanmıyorsa (1–3) arası işlemler bulunan yeni yoğunlukla tekrar edilecek.
- 5- Hesap bittiğinde elde edilen yoğunluk Kohn–Sham denklemlerinde yerine yazılıp sistemin taban durum enerjisi elde edilmiş olacak [31].

Burada, elektron–iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir ve elektron–elektron etkileşme potansiyeli, Hartree potansiyeli ve değiş–tokuş bağlanma korelasyon potansiyeli olmak üzere başlıca 2 parçada verilir. Ancak, değiş–tokuş ve korelasyon enerjisi tam olarak bilinmemektedir. Değiş–tokuş ve korelasyon enerjisini çözmek için bir çok yolu vardır. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı (GGY) bunların en önemlileridir.

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

YYY yaklaşımında, bir molekül veya bir katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir [38]. Her noktadaki elektronun da, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. YYY'de, değiş-tokuş korelasyon enerjisi $\rho(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir. Bu eşitlik:

$$E_{xc}^{YYY}[\rho] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir.

Eşitlik 3.17'ye göre $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının birim hacminin değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Temel durum özellikleri bu yaklaşım ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. Buna göre, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıkları gerçek değerinin altındadır. Ayrıca, bağ enerji değerleri deneysel değerlerden büyük, örgü sabiti değerleri ise deneysel değerlerden daha küçük sonuçlar vermektedir.

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)

GGY yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda, homojen olmayan elektron gazı dikkate alınmaktadır. E_{xc} enerjisi YYY'de yalnızca yoğunluk değişkeni $\rho(\vec{r})$ 'ye bağlı iken GGY'da ise yoğunluk değişkeni $\rho(\vec{r})$ 'ye ve onun eğimine $\nabla\rho(\vec{r})$ 'ye bağlıdır [45].

$$E_{xc}^{GGY}[\rho] \approx \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d^3r \quad (3.18)$$

Homojensizliğin iyi bir tanımı için, yerel yoğunluk fonksiyonun eğimi alınarak yoğunluğun değişim hızı yavaşlatılmıştır. GGY, her tür sistemlerde YYY'dan daha

iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir. GGY hesaplamalarında da, örgü sabitleri ve bağ uzunlukları deneysel sonuçlardan daha büyük çıkmaktadır. Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda YYY'deki gibi yasak enerji aralıklarını deneylerden oldukça küçük tahmin eder [38]. Genellikle kullanılan GGY fonksiyonlarından en çok kullanılanları; Perdew ve Wang (PW91) [46] ile Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE) [47]'dir. Genel olarak PBE, PW91 ile yakın sonuçlar verir. Fakat PBE'nin basit yapısı onu daha uygulanabilir yapar.

3.3. Elektron-İyon Etkileşmesi

Eş. 3.6'daki V_{ext} teriminin, iyon merkezleriyle valans elektronları arasındaki potansiyeli tanımladığı ifade edildi. V_{ext} 'in çözümü için iki genel yaklaşım kullanılabilir. Bunlar: tüm-elektron ve potansiyelimsi yaklaşımlardır.

3.3.1. Tüm-elektron (all-electron) metodları

Tüm elektron metodları, Lineer Muffin-Tin Orbital (LMTO) ve Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FLAPW olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir [48]. Her iki metotta ortak olarak elektron-iyon etkileşmesi Coulomb potansiyeli olarak düşünülebilir. Buna rağmen, dalga fonksiyonları farklı alınır. LMTO metodunda, atomik küre yaklaşımı yapılır. Boş küreler, alanlarında tanımlılır ve dalga hem alanda hem de boş küre bölgelerindeki atom yörüngelerinin bir toplamı olarak yazılır [33]. FLAPW metodunda da, atomik küre içinde şeklin potansiyele yaklaşımıyla genelleştirilir. Küresel atomik orbitaller için küresel harmonikleri kullanır. Diğer yandan, küreler dışında sayısız düzlem dalgaları kullanılır.

3.3.2. Potansiyelimsi (pseudopotansiyel) metot

Bir atom çekirdek, kor elektronları ve valans elektronları olmak üzere üç kısımdan düşünülebilir. Kor elektronları çekirdeğin çevresine yerleşerek tüm tabakaları

doldururlar ve çekirdek ile kaynaşarak iyon merkezi oluştururlar. Valans elektronları ise çekirdeğe uzak olup tabakaları tam olarak doldurmamışlardır. Potansiyelimsi yaklaşıma göre, bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde valans elektronları tamamen etkili olurken, kor elektronları hiçbir rol oynamaz. Potansiyelimsi hesaplamalarında kor elektronları çekirdeğin potansiyeli içerisine dahil edilir. Kor elektronları bir dış potansiyel üreten çekirdek gibi düşünülebilir. Atomun bütün elektronlarının dış potansiyeli, çekirdek ve kor elektronlarını kapsayacak şekilde tekil olmayan bir potansiyel ile değiştirildikten sonra değerlik elektronlarına etkiyen bir potansiyelimsi olarak bilinir [45]. Potansiyelimsi metodunda, zayıf bir potansiyel etki eder.

Potansiyelimsi ile ultra-yumuşak potansiyelimsi (Ultrasoft Pseudopotential: USPP) [49] ve izdüşümsel uzatılmış düzlem (Projector Augmented Wave: PAW) [50] metotları oluşmuştur. USPP’de sözde dalga fonksiyonlarının, kor bölgesinde mümkün olduğu kadar yumuşak (soft) olması sağlanırsa kesilim enerjisinin önemli ölçüde indirgenmesi sağlanabilir. Bu yaklaşıma göre çok küçük düzlem dalga kesilimi ve böylece çok az sayıda düzlem dalga hesaba katılır. PAW metodu ise verilen bir karmaşık dalga fonksiyonunu hesaplamada kolay dalga fonksiyonları kullanarak çözüme gider.

3.4. Bloch Teoremi

Periyodik olarak değişen potansiyel sistemin Schrödinger denklemi çözümlerinin alacağı özel şekil F. Bloch tarafından verilmiştir [30]. Bloch teoremi periyodik kristal potansiyeli altında tek elektron dalga fonksiyonu ile ilgili matematiksel bir ifadedir.

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.19)$$

Şeklinde verilir. Burada, $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$ olmak üzere kristal örgünün periyoduna sahip bir fonksiyondur. Periyodik bir yapıda olan katı içerisindeki her bir elektronik dalga fonksiyonunun, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ düzlem dalgası ile kristal örgü periyoduna sahip bir $u_k(\vec{r})$.

fonksiyonunun çarpımı olarak yazılacağını ifade eder [30]. Bu yapıda olan tek elektron dalga fonksiyonuna Bloch fonksiyonu denir.

3.5. Düzlem Dalga Hesaplamaları

Düzlem dalga metotları gerçek uzay tekniklerine göre uygulanması daha basit ve doğrudur. Düzlem dalga hesaplamaları için başlangıç noktası, dalga fonksiyonlarının düzlem dalgalarının toplamı cinsinden genişletilmelidir:

$$\psi^i = \sum_k c_k^i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3.20)$$

Temel fonksiyonlar cinsinden genişlemede $\{G\}$ ters örgü vektörlerinin dahil olması gerekir [51]. Böylece, bu şekilde genişletmeler periyodik katıların hesabı için idealdir.

4. KARBON NANOTÜPLER

Teknolojide yaşanan hızlı gelişmeler, nano teknolojinin doğmasına yol açtı. “Nano” sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Genellikle metre ile birlikte kullanılır. Bir nanometreyse, metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılır.

Nanoteknoloji, nanoölçek ebatlardaki yapıların ve bileşenlerinin fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri değişen malzeme ve sistemlerle ilgilenir. Nanoölçekte belli bir işlevi olabilecek yapıların malzemelerini ve kendilerini kontrollü bir şekilde üretebilmek, özelliklerini ve işlevlerini belirleyecek nanoebatlarda aygıt yapabilmek, bu aygıtları günlük hayatımızda kullanılır hale getirmek nanoteknolojinin hedefidir. Nanoteknolojinin gelecekteki uygulama alanları; malzeme ve imalat, nanoelektronik ve bilgisayar teknolojisi, havacılık ve uzay çalışmaları, tıp ve sağlık, çevre ve enerji, biyoteknoloji ve tarım, savunma sanayi, bilim ve eğitimidir [6]. Nanoteknoloji denildiğinde akla ilk önce karbon nanoyapılar gelmektedir, çünkü bu alanda öncü element karbon atomudur. Karbon nanotüpler sahip olduğu yapısal ve mekaniksel özellikler açısından nanoölçekteki malzemelere en güzel örneklerden biridir [6].

Karbon nanotüpler ilk defa 1991 yılında, Tsukuba'daki NEC laboratuvarlarında Sumio Iijima grubu [1] tarafından deneysel olarak iç içe çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) elde edilmiştir. Buna göre, karbonun tüp şeklinde yapı oluşturabileceği fark edilmiştir. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (TDKNT) ise Iijima ve Ichihashi tarafından ilk kez 1993 yılında sentezlenerek elde edilmiştir [52].

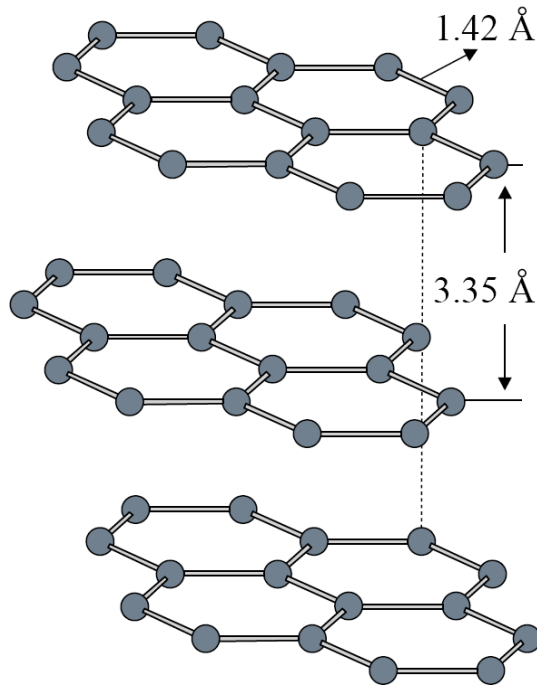
4.1. Yapı

Karbon nanotüpler, karbon atomlarının çapı 1nm'den küçük olan silindirik şeklindeki bir tüp biçiminde şekillenmesi sonucunda oluşan uzunluğu birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar olabilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır. Karbon nanotüplerin yapısını anlamak için iki boyutlu bir grafit

yaprağının bir eksen etrafında dönerek silindir şeklinde katlanmasından anlaşılabilir. Ayrıca bu yapı, grafitin tek bir katmanının yani grafin levhasının bir silindir çevresinde sarılmış hali olarak düşünülebilir. KNT ve grafit tabakasının benzerliğinden dolayı ilk olarak grafit tabakasını inceleyeceğiz.

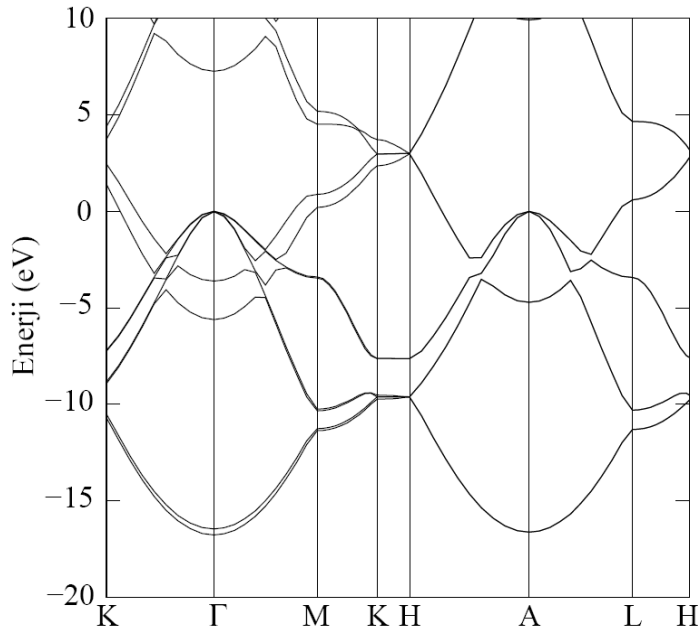
4.1.1. Grafit ve karbon nanotüpler

Grafit, atmosferik basınç ve oda sıcaklığında karbonun çok kararlı şeklidir Grafitin her bir katmanı çok kararlı, güçlü ve esnek bir yapıdadır. İki boyutlu grafit tabakaları Grafin olarak isimlendirilir. Grafin'in her bir katmanında karbon atomları bir bal peteği yapısında yerleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Grafit'in tabakalar arası yapısı ve atomlar arası mesafesinin gösterimi

Katmanlar arası mesafe $d = 3,35 \text{ \AA}$ ve en yakın komşu atomlar arası mesafe de $a = 1,42 \text{ \AA}$ dir [3]. Oda sıcaklığında karbon, en küçük komşuluk mesafesine sahiptir. Tabakalar arasındaki mesafede geniştir. Bu sayede, tabakalar elektriksel, kimyasal ve mekaniksel olarak neredeyse bağımsızdır.



Şekil 4.2. Grafit'in enerji bant yapısı

Şekil 4.2'de grafitin enerji bant yapısı çizildi. Bant yapısında grafitte yer alan C atomlarının bağlanmasının kovalent yapıda olduğu görülmüştür ve bu özellik grafit için katıhal özelliklerini tanımlada önemli bir yoldur [3].

Grafit'in ilkel örgü vektörleri \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 olmak üzere aşağıdaki gibidir;

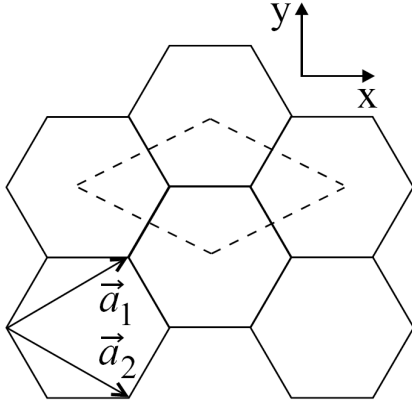
$$\vec{a}_1 = (\vec{a}_{1x}, \vec{a}_{1y}) = a_0 \sqrt{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad (4.1)$$

$$\vec{a}_2 = (\vec{a}_{2x}, \vec{a}_{2y}) = a_0 \sqrt{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (4.2)$$

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a \quad (4.3)$$

$$a = \sqrt{3}a_0 \text{ ise}$$

$$a = \sqrt{3} \cdot 1,42 = 2,46 \text{ \AA} \quad (4.4)$$



Şekil 4.3. Grafın'ın noktalı ile gösterilen alanı temel hücre, \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 ilkel örgü öteleme vektörleridir [3]

Gerçek uzaydaki hegzagonal örgü, ters uzayda 90° döndürülmüş hegzagonal örgüye dönüşür [3].

Ters uzayda örgü vektörleri b_n 'ler de aşağıdaki bağıntıya uymak durumundadır.

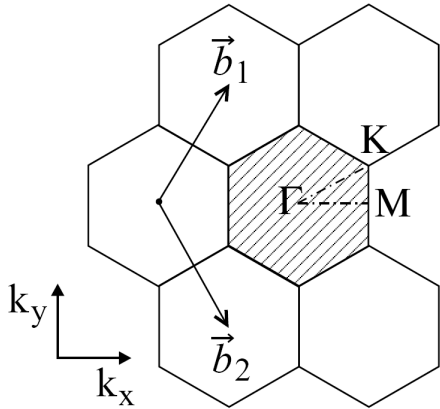
$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (4.5)$$

Grafın'ın ters örgü vektörleri şöyle verilir [3].

$$\vec{b}_1 = (\vec{b}_{1x}, \vec{b}_{1y}) = \frac{2\pi}{a_0\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \quad (4.6)$$

$$\vec{b}_2 = (\vec{b}_{2x}, \vec{b}_{2y}) = \frac{2\pi}{a_0\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \quad (4.7)$$

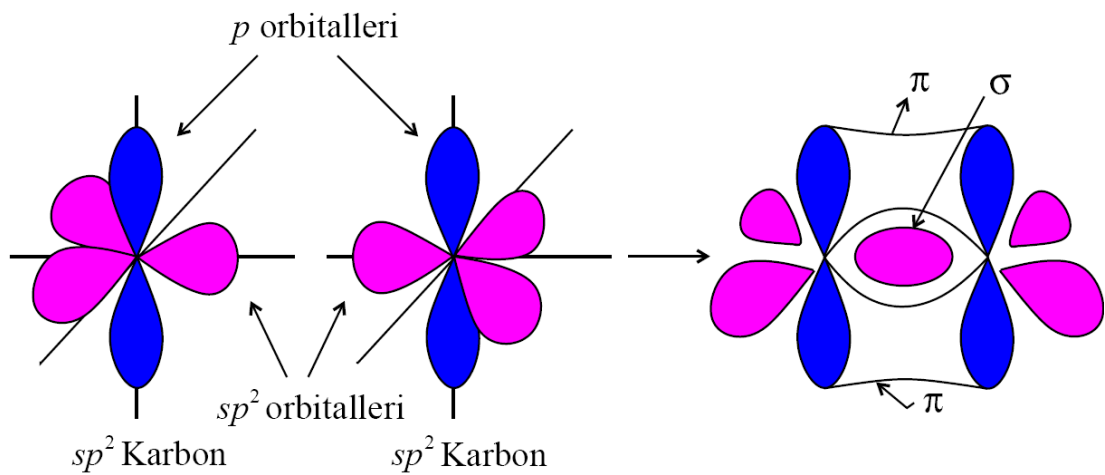
Ters örgü vektörleri Şekil 4.4'de ters örgünün bir parçası olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Grafın'ın ters örgü gösterimi. 1. BZ gölgeli olarak verilmiştir ve Γ , M, K yüksek simetrik noktaları belirtilmiştir [3]

Karbon atomunun elektronik düzenlenmesi $1s^2 2s^2 2p^2$ dir ve $2s$ ve $2p$ yörüngelerinin enerjileri çok benzer olduğundan karbon atomları çok sayıda, melezleşmiş sp atomik yörüngeleri biçiminde olabilir [3, 53]. sp , sp^2 ve sp^3 olmak üzere üç farklı sp melezleşmiş atomik yörüngesi vardır.

Grafın yapıdaki karbon bağları sp^2 melezleşmiştir. Karbon atomları arasındaki sp^2 bağlanması Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



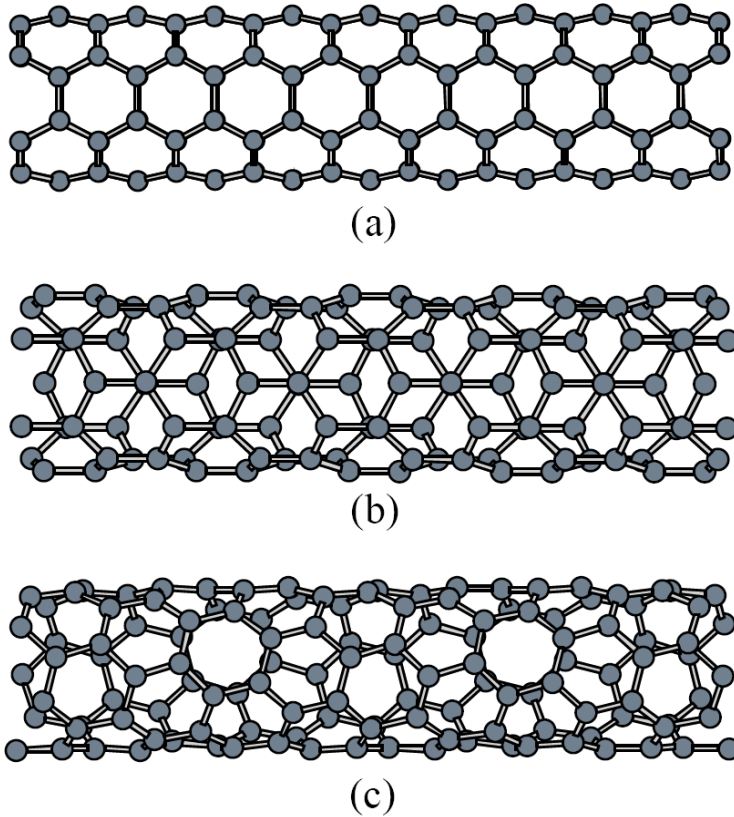
Şekil 4.5. Grafın içinde yer alan karbon atomları arasındaki sp^2 bağlanması

sp^2 melezleşmiş yörüngeler karbon atomlarını (sigma) σ -bağıyla kuvvetlice bir birine bağlar. En yakın komşu mesafesi ve kovalent bağ, Grafın'ı son derece kararlı

yapar. Açıkta kalan p yörüngesi Grafite diktir ve bu yörüngesindeki elektronlar diğer karbon atomlarını zayıf π -bağı doğrultusunda bağlar. Böylece p yörüngesindeki elektronlar hemen hemen bağlı ve grafit'in iletkenliğinden sorumludur. Katmanlar arasındaki mesafe bu nedenle geniştir. Bir grafite katmanı diğer grafite tabakalarıyla zayıf kuvvetlerle bağlıdır.

Karbon nanotüpler grafit plakasının kıvrılarak silindirik şekline gelmesi ile oluşan yapılardır. Farklı çap ve boyda olabilen bu yapılar uçları açık olabileceği gibi kapalıda olabilir [1]. Ayrıca, tek veya iç içe geçmiş silindirikler şeklinde çok duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT veya ÇDKNT) olarak da sınıflandırılabilirler. Bu çalışmada, tek duvarlı karbon nanotüpler incelendi.

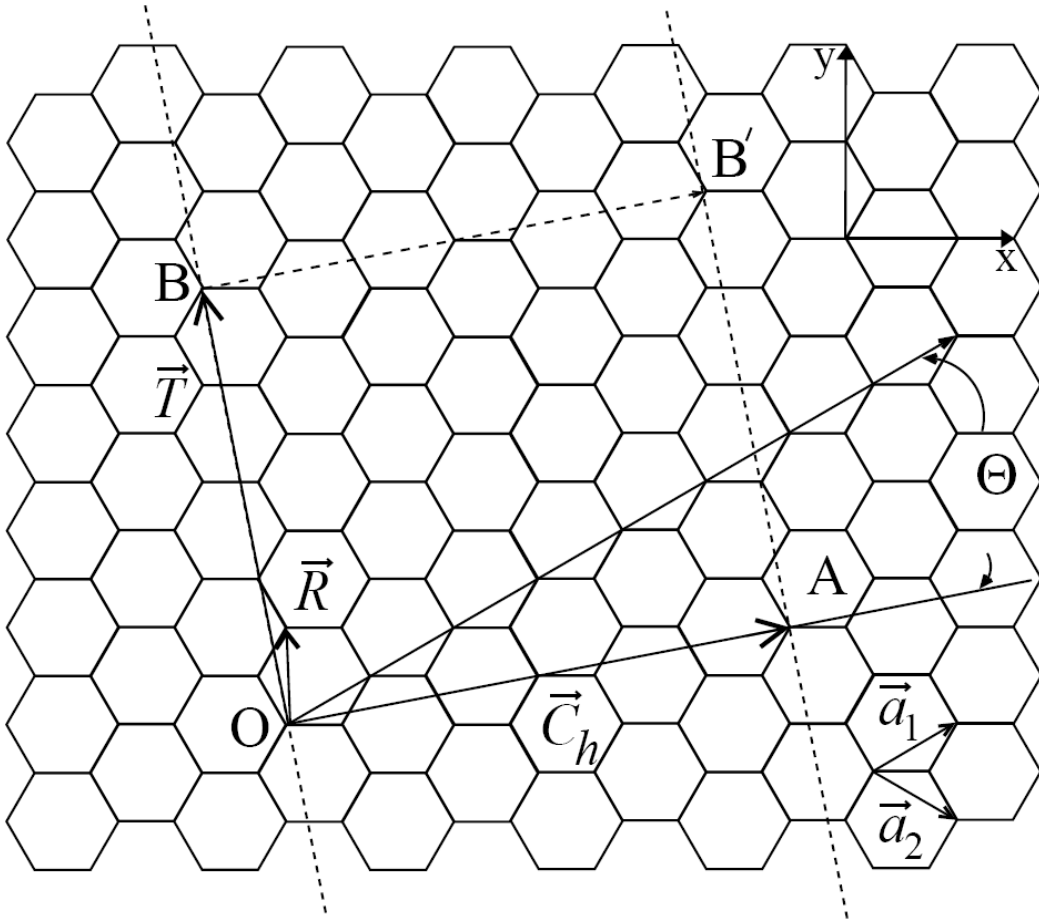
Grafit plakasının kıvrılma yönüne göre TDKNT'ler Şekil 4.6'da gösterildiği gibi koltuk, zikzak ve her iki yapıdan birisinin biraz bükülmesi ile kirale yapıda olur.



Şekil 4.6. a) Koltuk KNT, b) zikzak KNT, c) kirale KNT

4.1.2. Kiralite vektörü

KNT in yapısı, nanotüp eksenine dik doğrultudaki Kiral Vektörü (\vec{C}_h) tarafından belirlenir. Şekil 4.7’de kristalografik olarak karşılıklı aynı yerler olan O, A ve B, B’ noktaları balpeteği tabakamızı katlayıp silindir haline getirdiğimizde O ve A noktaları dolayısıyla B ve B’ noktaları çakışır. Bu şekilde karbon nanotübün kağıt bir kağıt modeli yapılabilir. Gerçek uzaydaki bir KNT için birim hücre, Şekil 4.7’deki \vec{C}_h ve \vec{T} vektörlerinden oluşturulmuş OAB’B dikdörtgenidir.



Şekil 4.7. \vec{C}_h (OA) vektörü, T (OB) öteleme vektörü, R simetri vektörüdür, \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 ise birim vektörleridir [3]

Dolayısıyla KNT yapının dürülmesine veya Kiralite vektörüne göre sınıflandırılabilir. Kiralite vektörü, KNT' nin dürülme açısını ve çevresini tanımlar, aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (4.8)$$

Burada \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 Grafın tabakasının birim hücre vektörleridir. n ve m arasında hegzagonal simetriden dolayı $0 \leq |m| \leq n$ şeklinde bir ilişki vardır. Kiralite vektörüne göre üç tip KNT [3] vardır:

$n = m$ durumunda $\vec{C}_h = (n, n)$ vektörü Koltuk KNT (örnek: $\vec{C}_h = (3,3), (6,6) \dots$);

$m = 0$ durumunda $\vec{C}_h = (n, 0)$ vektörü Zikzak KNT (örnek: $\vec{C}_h = (5,0), (8,0) \dots$);

$0 < |m| < n$ durumunda $\vec{C}_h = (n, m)$ vektörü Kiral KNT yapıyı ifade eder.

Çizelge 4.1. KNT'lerin sınıflandırılması [3]

Yapı	θ	\vec{C}_h
Koltuk	30°	(n, n)
Zikzak	0°	$(n, 0)$
Kiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n, m)

Çap ve Kiral açısı θ , KNT' nin karakterize edilmesinde kullanılan başlıca parametrelerdir.

KNT'nin çapı (d_t), "L" tüpün çevre uzunluğu olmak üzere,

$$d_t = \frac{L}{\pi} \quad (4.9)$$

$$L = |\vec{C}_h| = (\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h)^{1/2} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (4.10)$$

$$d_t = \frac{\vec{C}_h}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (4.11)$$

olarak tanımlanır [3]. KNT yapıda karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu 1,44 Å olmak üzere örgü sabiti $a = a_0\sqrt{3}$ olmak üzere,

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} \cdot 1,44 = 2,49 \text{ Å} \quad (4.12)$$

olarak bulunur.

Kiral açısı (θ), \vec{C}_h ile \vec{a}_1 vektörleri arasındaki açıdır. θ , balpeteği örgünün hegzagonal simetrisinden dolayı $0^\circ < |\theta| < 30^\circ$ arasında değerler alır. Kiral açısı θ , nanotüp eksenin doğrultusuna göre altıgenlerin eğim açısını belirler. Kosinüs teoreminden θ açısı;

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{(|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|)} = \frac{(2n + m)}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (4.13)$$

[3] şeklinde verilir. $\theta = 0^\circ$ ise zikzak KNT, $\theta = 30^\circ$ koltuk KNT, $0^\circ < |\theta| < 30^\circ$ ise Kiral KNT olur. \vec{C}_h ve θ , KNT'nin yapısal özelliklerini belirler. TDKNT üzerinde yapılmış teorik çalışmalar, KNT'nin elektronik özelliklerini Kiralite vektörüne bağlı olarak tanımlamaktadır. Hesaplamalar, $(2n + m)/3$ değerinin tamsayı olması halinde KNT'nin metalik aksi takdirde yarı iletken olduğunu göstermektedir [3]. Örneğin, elektrik iletkenliklerine göre koltuk KNT'ler iletken, zikzak KNT'ler yarıiletken özelliktedirler.

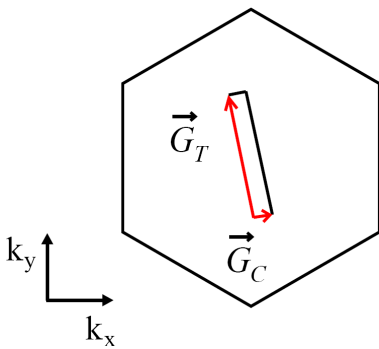
\vec{T} öteleme vektörü

\vec{T} öteleme vektörü bir boyutlu KNT'nin birim vektörü olarak tanımlanır. \vec{T} vektörü nanotüp eksenine paralel ve Şekil 4.7'deki sarılmamış balpeteği tabakasındaki Kiral vektörüne (\vec{C}_h) diktir. Şekil X'de OB olarak gösterilen öteleme vektörü \vec{T} , \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 baz vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak,

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (4.14)$$

olarak tanımlanır (t_1 ve t_2 tamsayıdır) [3].

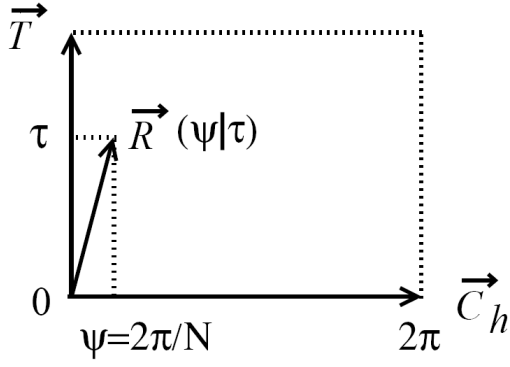
KNT için \vec{G}_i ve \vec{G}_c ters örgü vektörleri olsun. \vec{T} vektörü sonsuz tüp için süreklidir. \vec{T} öteleme vektörü doğrultusuyla KNT'ye sonsuz gözle bakılabilir. Bu yüzden k uzayındaki izinli durumlar \vec{G}_i ters örgü vektörü doğrultusunda süreklidir. Kiralite vektörü doğrultusunda KNT, kuantlanmış durumları işaret eden izinli "k" durumlarında \vec{G}_c ters örgü vektörü doğrultusunda sonludur [54]. Şekil 4.8'de KNT'nin ters örgü vektörleri gösterilmiştir.



Şekil 4.8. \vec{G}_T ve \vec{G}_C ters örgü vektörlerinin gösterimi

Simetri vektörü

\vec{R} simetri vektörü, KNT içindeki karbon atomlarının yerini belirlemek için kullanılır [3].



Şekil 4.9. $\vec{R} = (\psi, \tau)$ simetri operasyonu, ψ nanotüp eksenini etrafındaki dönme açısı, τ ise T vektörü doğrultusundaki geçiş [3]

\vec{R} , \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörlerine bağlı olarak yazılabilir;

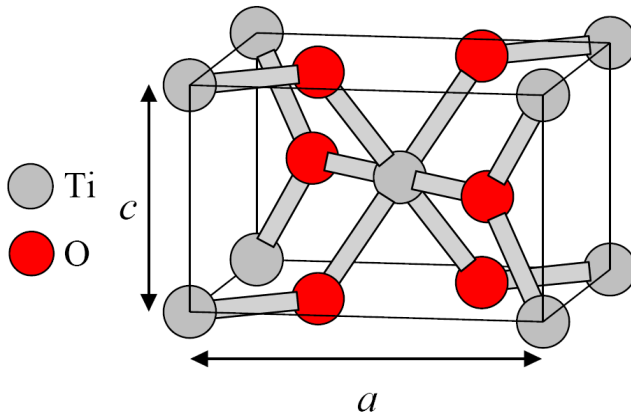
$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \quad (p \text{ ve } q \text{ tam sayılar}). \quad (4.14)$$

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, rutil TiO_2 'in örgü parametresi hesabı yapıldı. Balk'ın, stokiyometrik ve oksijen ile biten sıra ekli model (OSEM) yüzeylerinin atomik ve elektronik yapıları incelendi. Karar verilen yüzeye metalik (3,3) ve (6,6) koltuk tipli TDKNT'ler yerleştirildi. TDKNT'lerin yüzeye kimyasal bağla tutunduğu yapıların özellikleri, elektronik bant yapısı ve yüzey durumlarının orbital doğası çizildi.

5.1. Rutil TiO_2 'in Genel Özellikleri

- Kristal birim hücresi, tetragonaldır
- Kenar ve açılarn ilişkisi $a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Rutilin deneysel örgü parametresi değerleri:
 $a=4,593 \text{ \AA}$, $c=2,958 \text{ \AA}$, $c/a=0,644$ [55–57]
- Yasak enerji aralığı, $E_{\text{gap}}=3,03 \text{ eV}$ 'dir [19,20].



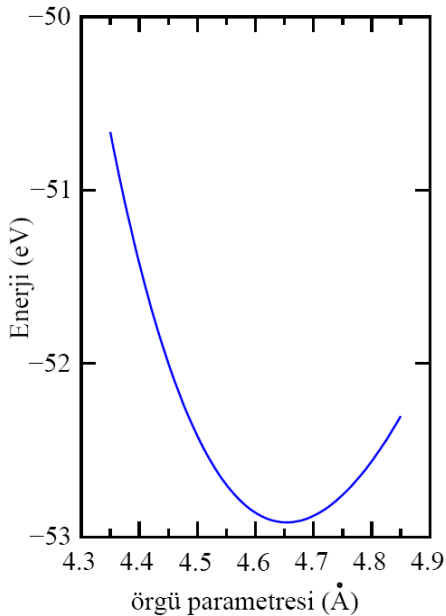
Şekil 5.1. Titanyum ve Oksijen atomlarından oluşan rutil TiO_2 'in tetragonal birim hücresi

5.2. Örgü Parametresi Hesabı ve Balk Yapısı

Rutil kristali tetragonal yapıda iki oksijen (O) ve dört titanyum (Ti) atomlarının yerleşmesinden oluşur. Yapıda iki tane önemli parametre vardır. Bunlar: a ve c

örgü parametreleridir. İlk olarak bu iki parametre ve bunlara bağlı olarak enerji değerleri hesaplandı.

Bu çalışmadaki ilk-ilke (*ab initio*) hesaplamaları, düzlem-dalga temel setini kullanan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) kodu ile çalışan Vienna *ab initio* simülasyon Paketini (Vienna *ab initio* simulation package: VASP) kullanılarak yapıldı [58–59]. Elektron–iyon etkileşmesi PAW [50, 60] potansiyelimsi formunu içerir. Elektron–elektron etkileşmesi için veya değiş–tokuş fonksiyonu olarak GGY-PBE [47] ve GGY-PW91 [46] yöntemleri kullanıldı. Birim hücrede örgü hesabı için Brillouin bölgesi üzerinde ($8 \times 8 \times 8$) Monkhorst–Pack [61] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edildi. Programın a ve c veya c/a parametrelerini bulma aşamasında, enerjiye göre farklı değerlerde verilen örgü parametresine göre Şekil 5.2’de gösterilen bir değişim bulunur. Bu eğimde enerjinin minimumdan maksimum enerjisine döndüğü noktadaki enerjiye karşılık gelen örgü parametresini alınır.



Şekil 5.2. Enerjinin örgü parametresine göre değişim grafiği

Aslında Şekil 5.2’de mavi renkle gösterilen eğri kesiklidir. Ancak program bu hesabı yaparken işlemler Murnaghan denklemi ile fit edilerek eğri daha düzgün hale gelir ve

minimum enerjiyi bulmamızı sağlar [62]. Rutilin denge durumundaki örgü sabitini bulmak için, deneysel ve teorik değerler kendi aralarında kombinasyon yapıldı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.1’de gösterildi.

Çizelge 5.1. Rutil TiO_2 için PBE ve PW91 şemalarında hesaplanan önemli parametreler

GGY	a (Å)	c/a	E_0 (eV)	E_{gap} (eV)
PW91	4,593	0,653	-53,201	1,67
PW91	4,649	0,640	-53,233	1,68
PW91	4,594	0,640	-53,178	1,76
PW91	4,649	0,633	-53,240	1,72
PBE	4,594	0,660	-52,874	1,64
PBE	4,653	0,640	-52,915	1,68
PBE	4,593	0,640	-52,854	1,78
PBE	4,653	0,639	-52,917	1,69

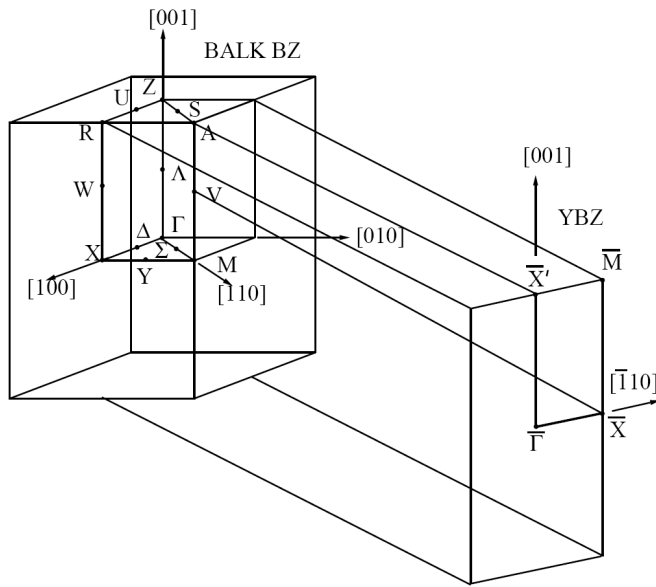
PW91 ile PBE enerji değerleri sonuçlarını kıyasladığımız da, Çizelge 5.1’deki E_0 enerji değerlerinden görüldüğü gibi PW91’in daha kararlı olduğu görülür. Ancak, PBE’nin, PW91’in sonuçlarına göre örgü parametresinde ve enerji değerinde literatürdeki sonuçlara göre daha uygun sonuçlar verdiği Çizelge 5.2’de karşılaştırılmalı olarak görülür [15].

Çizelge 5.2. Rutil TiO_2 ’in yapısal parametreleri

	a (Å)	c (Å)	c/a
Bu çalışma	4,653	2,974	0,639
Deneysel [57–59]	4,593	2,958	0,644
Teorik 1 [63]	4,634	2,963	0,639
Teorik 2 [64]	4,653	2,959	0,635
Teorik 3 [15]	4,653	2,975	0,639

Bu çalışma da elde ettiğimiz PAW-PBE sonuçlarına göre rutilin elektronik balk bant yapısı ile durumlarının yoğunluğu çizildi. Balk bant yapısı çizilirken rutilin tetragonal yapısına göre indirgenemeyen BZ'nin simetri noktaları dolandırılmıştır.

Tarımlan BZ de Şekil. 5.3'de verildi. Buna göre, balk BZ ve yüzey BZ (YBZ) bölgesi gösterildi.

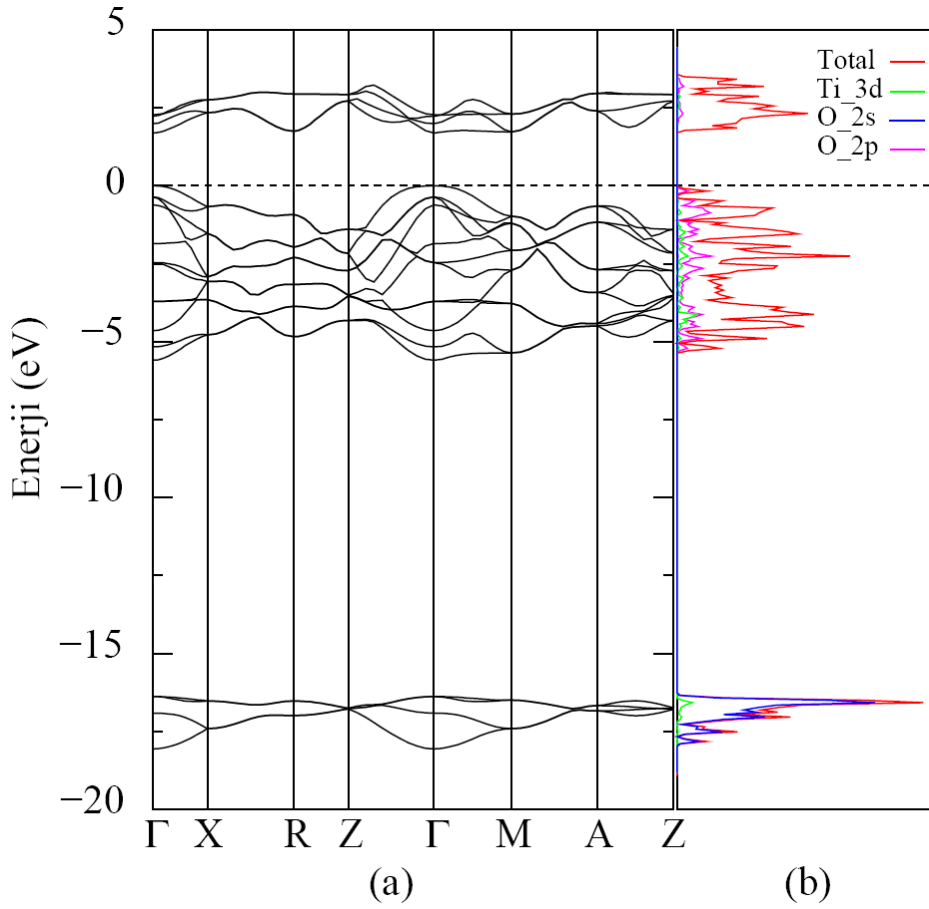


Şekil 5.3. Tetragonal kristal birim hücresine sahip rutil TiO_2 'in balk ve yüzey BZ'si

BZ'de tarımlan simetri noktaları ise aşağıdaki Çizelge 5.3'de verilmiştir:

Çizelge 5.3. Tetragonal kristal birim hücresine sahip rutil TiO_2 'in BZ'deki simetri noktaları

Simetri noktası	koordinatı
Γ	(0, 0, 0)
X	($\frac{1}{2}$, 0, 0)
R	($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$)
Z	(0, 0, $\frac{1}{2}$)
M	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)
A	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)



Şekil 5.4. (a) BZ’de ki yüksek simetri noktaları boyunca rutil TiO_2 ’in balk enerji bandı, (b) balk enerji bandı ile ilgili kısmi ve toplam durum yoğunluğu [15, 18]

Şekil 5.4’de rutilin balk bant yapısı GGY-PBE hesaplamaları dikkate alınarak bant aralığını Çizelge 5.1’de gösterilen 1,69 eV olarak hesaplandı. Aslında, deneysel değeri 3,03 eV [19–20]’dur. Buna rağmen bu çalışmada bulunan değer Labat ve arkadaşları [15] tarafından bulunan 1,69 eV sonucu ile uyumludur. Aynı şekilde literatürdeki diğer değerler de 2,0 eV [18], 1,85 eV [64], 1,78 eV [65] olarak verilmektedir.

Şekil 5.4’de rutil Γ noktasında indirek bant arağına sahiptir. Banda bakıldığında düşük valans bantlarında O_{2s} ve Ti_{3d} durumlarından gelen katkılar baskındır. Yüksek valans bantlarından ise O_{2p} ve Ti_{3d} durumlarının karışımından oluşur. Düşük iletkenlik bandı hemen hemen O_{2p} ’den meydana gelir. Bu bantda az da olsa Ti_{3d} ’den katkı olduğu görülür. En üstteki valans bantların genişliği 5,6 eV’dir. Bunlar O_{2p}

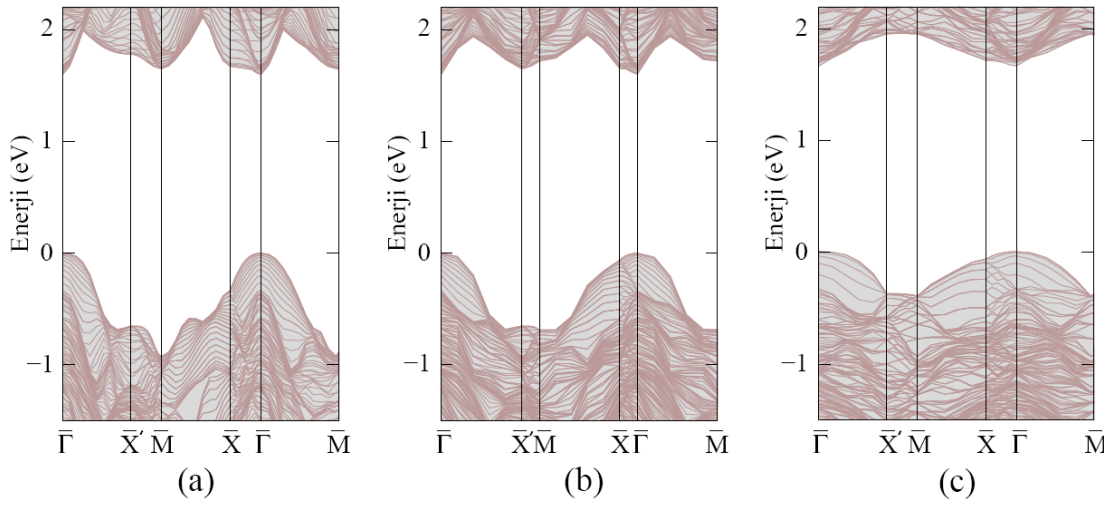
durumlarından meydana gelir. Bu değer 5,7 eV olarak hesaplanan teorik [18] ve 5–6 eV aralığında ölçülen deneysel değerler [18] ile uyumludur.

TiO₂'de, Ti⁺⁴ ve O⁻² zıt elektrik yüklerinden dolayı bir iyonik bağlanma görülür. Ayrıca, Ti ve O atomları aralarında oluşan bağı güçlendirmek isterler. Bu nedenle, son yörüngelerini kararlı hale getirmek için elektronlarını ortaklaşa kullanarak kovalent bağlanma yaparlar. Dolayısıyla kısmen iyonik, kısmen kovalent bağı karakterize özellik gösterirler. Ti–O bağı iyoniklik azalırken bağı kovalentlik artar. Bu özelliği balk bant yapısında oluşturduğu 10,9 eV'luk valans bantların arasındaki aralıktan görülür.

İzdüşümlenmiş (Projected) Balk Bant Yapısı

Yüzey bandlarını balk bandlarından ayırt edilebilmeye yardımcı olur. İzdüşümlenmiş balk bant hesabı kullanılan yüzey BZ indirgenemez hücresi (irreducible zone) ve yüksek simetri noktaları yüzey bant hesabı yapılırken kullanılanlarla aynı olmalıdır ki bu bantlar üst üste çakıştırıldığında doğru sonuç elde edilebilsin. Bu hesaplamalarda düzlem dalga için enerji kesilimi 30 Ry kullanıldı. Bu çalışmada artık örgü parametresi hesabından karar verilen elektron–iyon etkileşmesi PAW [50, 60] potansiyelimsi formundadır. Elektron–elektron etkileşmesi için GGY-PBE [47] yöntemi kullanıldı. Yalnız birim hücresinde örgü hesabı için BZ üzerinde 1×1 için (8×8×8), 1×2 için (8×4×8), 2×2 için ise (4×2×8) Monkhorst–Pack [61] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edildi.

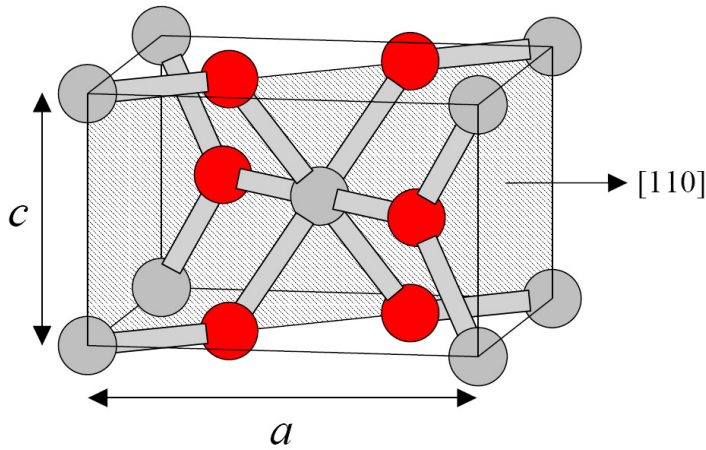
Rutil TiO₂ için (110)'yüzeyinin 1×1, 1×2, ve 2×2 için balk bant yapıları aşağıdaki gibidir,



Şekil 5.5. Rutil TiO_2 için (110) yüzeyinin 1×1 , 1×2 ve 2×2 için izdüşümlenmiş balk bant yapıları

5.3. Rutil TiO_2 (110)-(1x2) Yüzeyi

Şekil 5.6'da rutil TiO_2 [110] yüzeyi'nin basit bir gösterimi verildi.

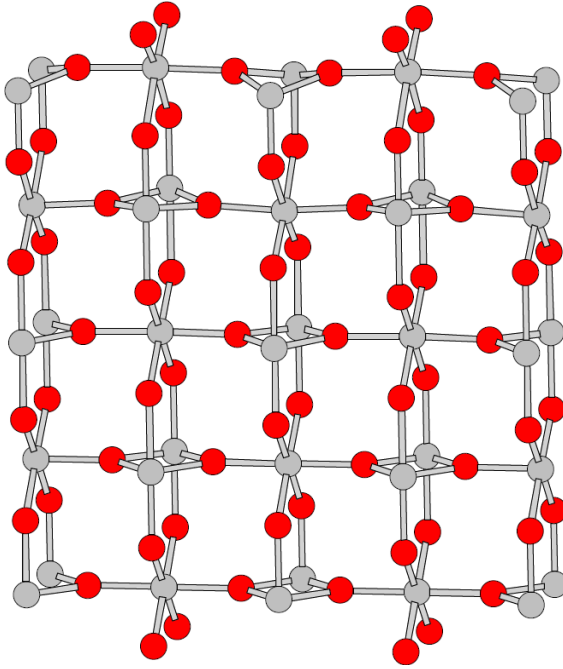


Şekil 5.6. Rutil TiO_2 'in [110] yüzeyi

Rutil TiO_2 (110)-(1x2) yüzeyi iki farklı yüzey modeli incelendi. İncelenen bu yüzeylerden birincisi stokiyometrik yüzey, diğeri ise titanyum ile biten sıra ekli model (OSEM) yüzeyi'dir.

5.3.1. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ stokiyometrik yüzeyin atomik ve elektronik yapısı

Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin stokiyometrik yüzey modeli Şekil 5.7'de gösterildi.

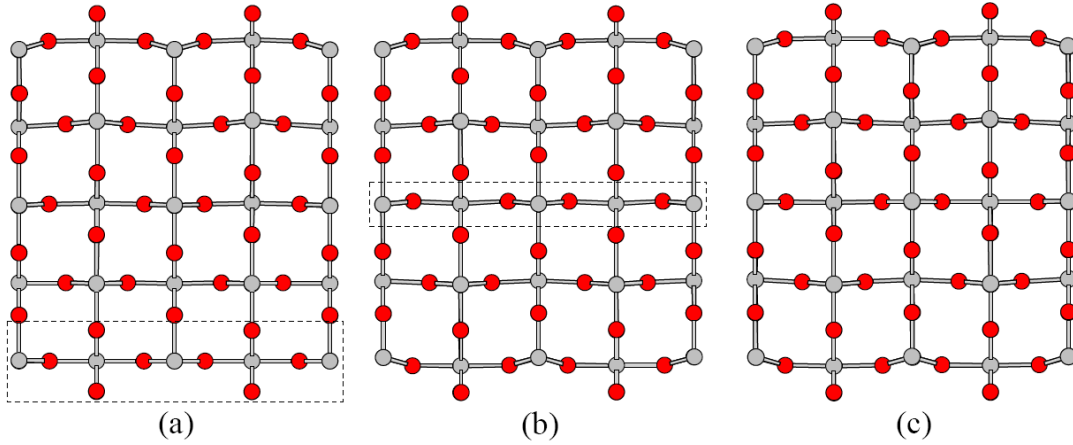


Şekil 5.7. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin stokiyometrik yüzeyinin atomik yapısı

Stokiyometrik yüzeyi çalışırken kullanılan metodumuzda tek değişiklik yapılan yalnız birim hücrede (1×2) yeniden yapılanması için BZ üzerinden $(8 \times 3 \times 1)$ Monkhorst–Pack [61] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edildi. Yüzey tekrarlı katman geometrisi ile farklı tabakalarda çalışıldı.

Beş tabakalı stokiyometrik yüzey için elde edilen yüzey bantları

Birim hücre, $\sim 12 \text{ \AA}$ kalınlığında beş katlı atomik katmanlar içermektedir. Beş tabaka, için süper hücre modellemesinde kullanılan vakum $\sim 16 \text{ \AA}$ 'dur. İlk olarak tabakanın Şekil 5.8'de kutu içine alınan TiO_2 kısmındaki atomlar sabitlendi, yani balkın en altındaki ilk tabaka sabit kabul edildi. Daha sonra orta tabakadaki atomlar ve son olarak da bütün atomlar serbest bırakıldı.



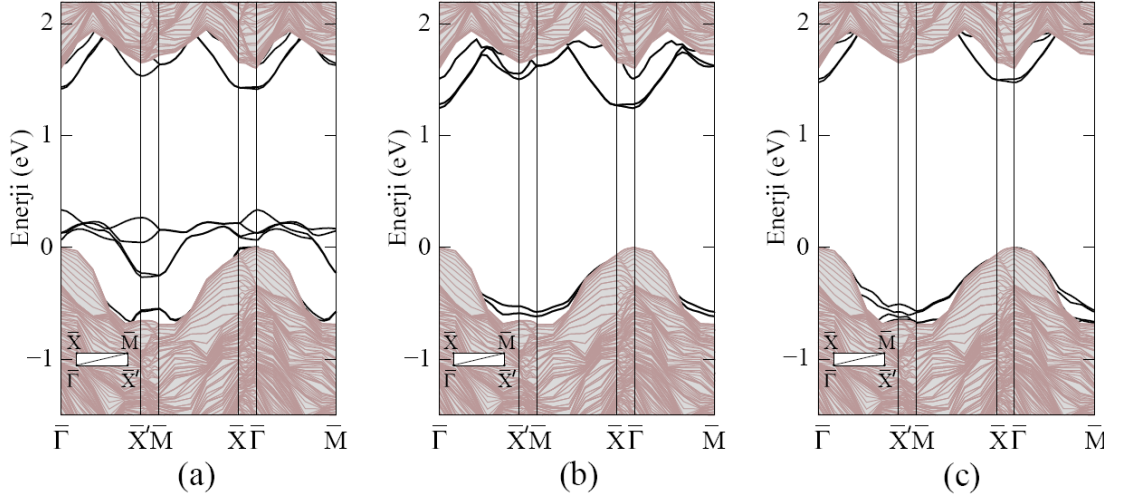
Şekil 5.8. Yeniden yapılanmış beş tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ stokiyometrik yüzeyin (a) TiO_2 tabakası sabit, (b) orta tabaka sabit ve (c) atomlar serbest durumdayken atomik yapıları

Üç durumun yeniden yapılanması için gerekli enerji değerleri Çizelge 5.4'de kıyaslandığında serbest atomlu yapı daha minimum enerjili bulundu.

Çizelge 5.4. Beş tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ stokiyometrik yüzeyinin atomların durumuna bağlı olarak yapının yeniden yapılanması sonucuna göre enerji karşılaştırılması

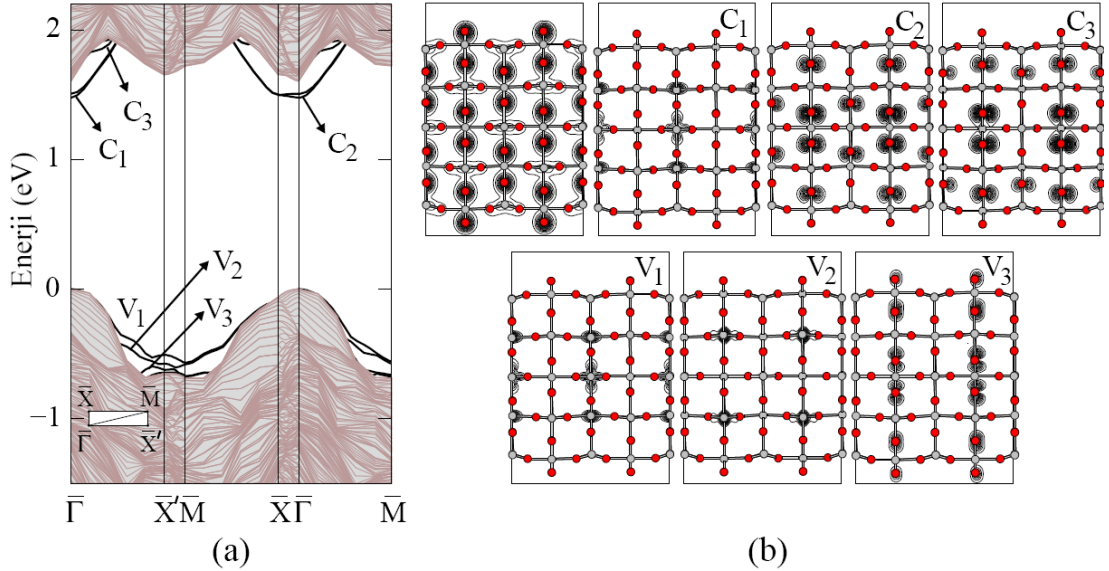
Atomların durumu	ΔE (eV)
TiO_2 tabakası sabit	0.16
Orta tabaka sabit	0.02
Atomlar serbest	0.00

Şekilde 5.8'de gösterilen yapılara göre yüzey bantları çizilerek yüzeyden gelen katkıları bulmak için $(110)-(1 \times 2)$ izdüşümlenmiş balk bant ile karşılaştırıldı.



Şekil 5.9. Farklı durumlarda yeniden yapılanma dikkate alındığında beş tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ stokiyometrik yüzeyin (a) TiO_2 tabakası sabit, (b) orta tabaka sabit ve (c) atomlar serbest durumdayken yüzey bantları

Enerjilerine göre atomlar serbest bırakıldığında yeniden yapılanmış yapının elektronik yük yoğunluğu incelendi.

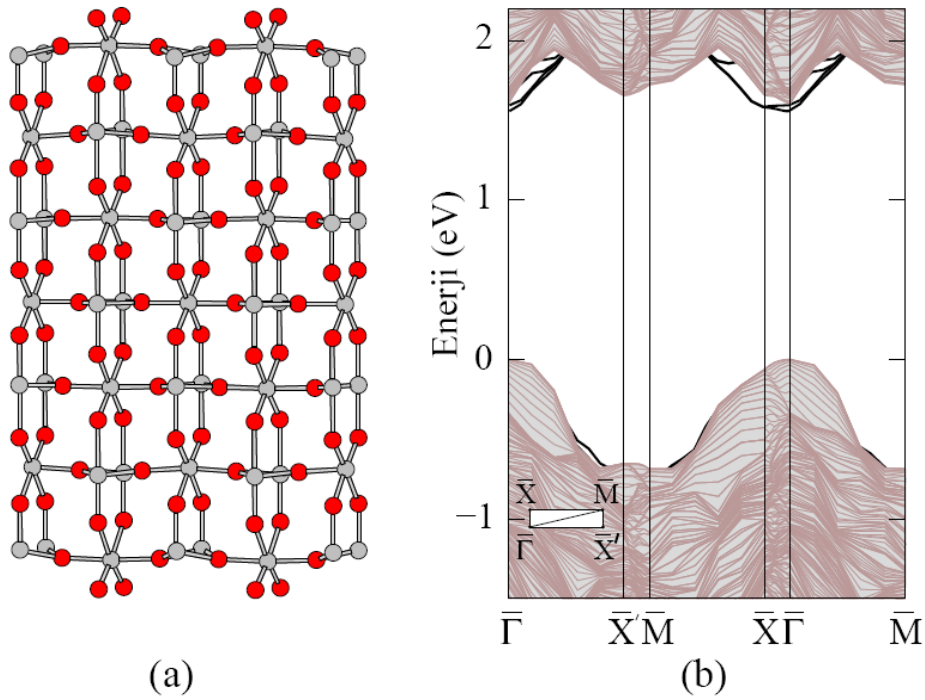


Şekil 5.10. Beş tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin kararlı atomik yapısının (atomlar serbest) stokiyometrik yüzeyi için (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunluğu

Şekil 5.10(a)'da çizilen bantlarda yüzeyden gelen durumlar görülür. Bu durumların nereden geldiğini incelemek için Şekil 5.10(b)'de gösterilen kararlı olan yapının

elektronik yük yoğunluğu incelendi. Bu çalışmada görülen yüzey bandında üçü boş ve üçü dolu olmak üzere altı durum görülür. C_1 yüzeydeki Ti atomlarının d orbitali ve s orbitalinden gelir. C_2 ve C_3 durumları ise O atomlarının p_x orbitallerinden kaynaklanır. V_1 ve V_2 durumları yine Ti atomlarının d orbitali ve s orbitalinden gelmektedir. V_3 dolu durumunda ise yine O atomlarının p_z orbitallerinden gelir.

Beş tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin stokiyometrik yüzeyinden sonra, yapıda simetriklik sağlanması açısından tabaka sayısı artırılarak yedi ve onbir tabaka içinde aynı işlemler tekrarlandı. Bütün atomlar serbest bırakılıp yapı yeniden yapılanınca yine kararlı yapı elde edildi.

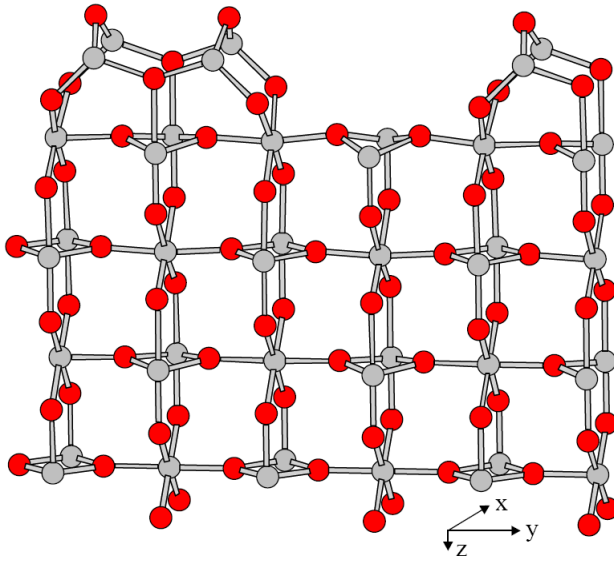


Şekil 5.11. (a) Yedi tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin kararlı atomik yapısı ve (b) bu yapı için yüzey bandı

Şekil 5.11(a)'da yedi tabakalı rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin stokiyometrik yüzeyinin atomik yapısı ve Şekil 5.11(b)'de ise yüzey bant yapısı incelendi. Yüzey bantları biraz farklı olsa da beş tabakadaki durumlarla örtüşmektedir.

5.3.2. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyinin atomik ve elektronik yapısı

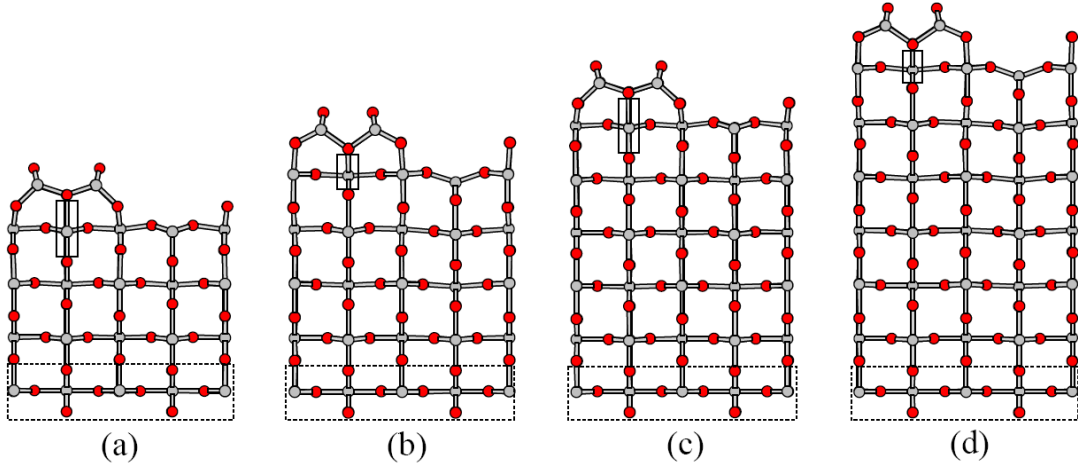
Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzeyinin iki farklı yüzey modeli vardır. Bunlar: stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan (Ti_2O_3 : OSEM) yüzey modelleridir. Stokiyometrik yüzey bir önceki bölümde anlatıldı. Stokiyometrik olmayan, rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyi Şekil 5.12’de gösterildi.



Şekil 5.12. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin stokiyometrik olmayan (OSEM) yüzeyinin atomik yapısı

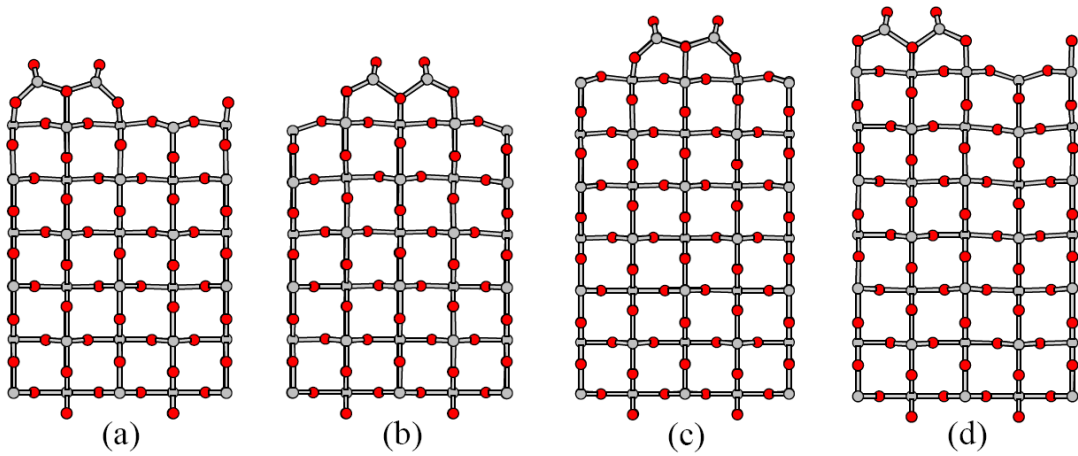
Literatürde yapılan çalışmalarda OSEM yüzeyinin stokiyometrik modeline göre daha kararlı ve yeniden yapılanabilen bir yüzey olduğu gösterilmiştir [66–71]. Ayrıca, bu çalışmaların içinde Onishi ve Iwasawa [66] tarafından deneysel olarak STM’de OSEM yüzeyi görüntülenebilmiştir. Bu çalışmalardan dolayı, OSEM yüzeyi üzerinde duruldu. OSEM’i çalışırken stokiyometrik yüzey çalışmasında yer alan metotlar izlenildi. OSEM yüzeyi ise dört, beş, altı ve yedi tabakalı yapıda incelendi.

Şekil 5.13’de farklı tabakalardaki rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yapılarının yandan görünüşleri verilmiştir. Burada kutu içine alınan bölgeler uzun ve kısa bağlarla sonlandırılmış durumları göstermektedir.



Şekil 5.13. (a) dört, (b) beş, (c) altı ve (d) yedi tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyinin atomik yapıları

Uzun bağlarla sonlandırılan bölgelerde Şekil 5.13(a) ve (c)'de gösterilen dört ve altı tabakalı yapılarda oksijenin bağlı olduğu uçlar açık (tip-1); kısa bağlarla sonlandırılan bölgelerde Şekil 5.13(b) ve (d)'de gösterilen beş ve yedi tabakalı yapılarda oksijenin bağlı olduğu uçların kapalı olduğu (tip-2) gözlenmektedir. Bu gözlenen durum üzerine altı ve yedi tabakalı yapı birbirine benzer şekilde olmak üzere yüzeyin uzun bağlarla bitirilmesi sağlandı. Bunun sonucunda Şekil 5.14'de, yapılan bu çalışmada uçların açık veya kapalı olmasının tabaka sayısına bağlı olmadığı görüldü. Kısa veya uzun bağlarla yapının bitirilmesine bağlı olabileceği görüldü.



Şekil 5.14. Altı tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyinin (a) tip-1, (b) tip-2; yedi tabakalı OSEM yüzeyinin (c) tip-1 ve (d) tip-2 atomik yapıları

Çizelge 5.5. Altı ve yedi tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyinin tip-1 ve tip-2 yapılarının enerji karşılaştırması

	6 tabaka ΔE (eV)	7 tabaka ΔE (eV)
Tip-1	0.00	0.00
Tip-2	2.19	2.14

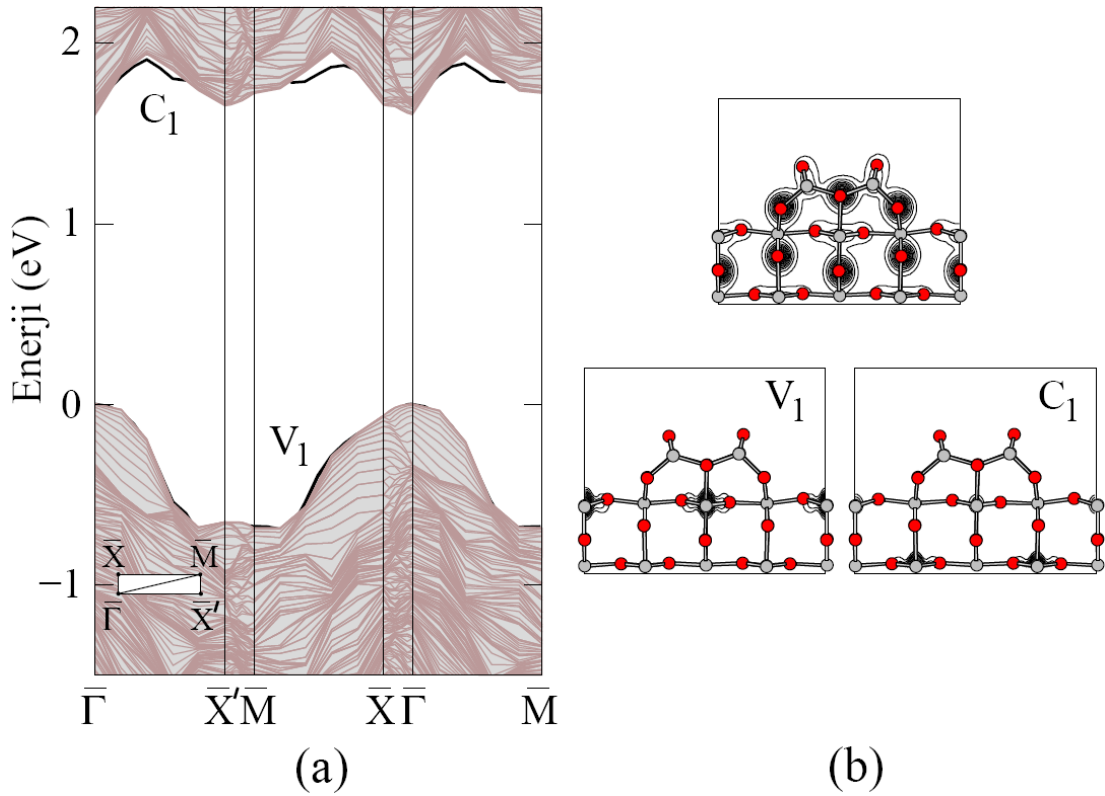
Altı ve yedi tabakalı yapı için tip-1 ve tip-2 yapıları Çizelge 5.5’de karşılaştırıldığında tip-1 daha minimum enerjili olarak hesaplandı. Buna göre KNT’ler yedi tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyine tutturuldu. Ancak öncelikle bu yedi tabakalı yapının en alttaki TiO_2 atomları sabitken ve bütün atomlar serbestken ki enerji karşılaştırılması Çizelge 5.6’da verildi. Buna göre atomlar serbest bırakıldığında daha minimum enerjili olduğu bulundu. Ayrıca, yapılan çalışmada rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM yüzeyinin metalik özellik gösterdiği görüldü [69].

Çizelge 5.6. Yedi tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM tip-1 yüzeyinin atomların durumuna bağlı olarak yapının yeniden yapılanması sonucuna göre enerji karşılaştırılması

Atomların Durumu	ΔE (eV)
TiO_2 tabakası sabit	1.75
Atomlar serbest	0.00

Kararlı olan durumun yüzey bant yapısı ve bu bantta oluşan durumların yük yoğunlukları Şekil 5.15’de gösterildi.

Şekil 5.15(b)’de yedi tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM tip-1 yüzey bandından gelen durumların elektronik yük yoğunlukları Γ noktasında çizildi. İlki toplam, diğerleri ise her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunluklarıdır. Yüzey durumlarının bir tanesi dolu diğeri dolu olmayan durumlardır. Dolu olmayan C_1 durumunun balktaki Ti atomlarından gelmektedir. Dolu olan V_1 durumu ise, yüzeye yakın Ti atomlarının d orbitalinden gelmektedir.



Şekil 5.15. Yedi tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM tip-1 yüzeyinin kararlı olan durumunun (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunluğu

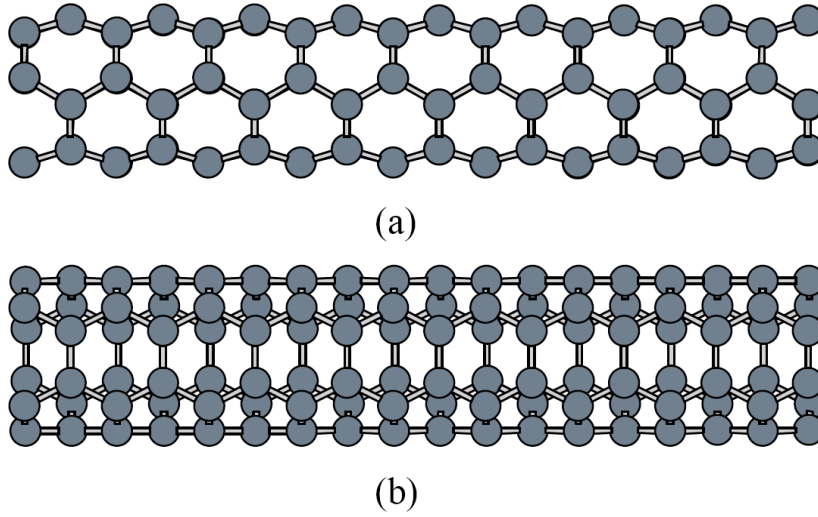
5.4. Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM Yüzeyi Üzerine Tutunması

Bu bölümde metalik özellikteki (3,3) ve (6,6) koltuk tipli TDKNT'ler karar verilen yedi tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM tip-1 yüzeyi üzerine tutunmaları incelendi. Bu aşamadan itibaren, temiz yedi tabakalı rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ OSEM tip-1 yüzeyi için kısaca OSEM yüzeyi ifadesi kullanıldı.

5.4.1. (3,3) ve (6,6) koltuk tipli tek duvarlı karbon nanotüplerin OSEM yüzeyi üzerine tutunması

Bu bölümde metalik özellikte (3,3) ve (6,6) koltuk tipli TDKNT'lerin OSEM yüzeyi üzerine tutunmalarının yapısal ve elektronik özellikleri incelendi.

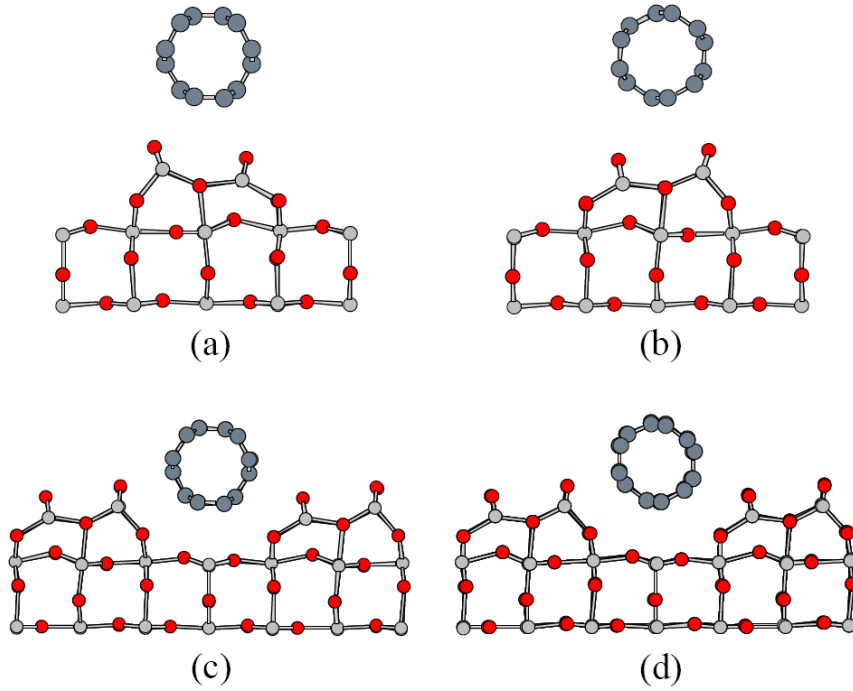
Şekil 5.17’de TDKNT’lerin her iki konumdayken ki yük yoğunlukları gösterildi. Şekil 5.16’da görülen (3,3) koltuk tipli TDKNT’nin her iki konumlu yapısı için yandan görünümü Şekil 5.18’de çizildi.



Şekil 5.18. (3,3) koltuk tipli TDKNT’nin (a) normal konumlu ve (b) rotasyonel konumlu atomik yapıları

Bu çalışmadaki ilk-ilke (*ab initio*) hesaplamaları, düzlem-dalga temel setini kullanan YFT kodu ile çalışan VASP kullanılarak yapıldı [58, 59]. Elektron–iyon etkileşmesi 30 Ry enerjideki düzlem dalgalar ile PAW [50, 60] potansiyelimsi formunu içerir. Elektron–elektron etkileşmesi için GGY-PBE [47] yöntemi kullanıldı. Yüzey birim hücresinde TDKNT tutunmuş yüzeyin yeniden-yapılanması için BZ üzerinden $(8 \times 3 \times 1)$ Monkhorst–Pack [61] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edildi. Bu çalışmadaki hesaplamamızda yüzeyleri, periyodik olarak [110] yönünde tekrar eden katmanlar kullanılarak yapıldı. Süper hücre modellemesinde kullanılan birim hücre, $\sim 29 \text{ \AA}$ kalınlığında yedi katlı atomik katmanlar ve (3,3) TDKNT içermektedir ve kullanılan vakum (boşluk) $\sim 26 \text{ \AA}$ ’dur. Yapıdaki bütün atomlar serbest bırakılarak tabakalar minimum enerjili pozisyonlarını bulana kadar yapı duruldu. (3,3) TDKNT’ün yüzeye tam anlamıyla yerleşebilmesi için ekseni boyunca %1.2 kadar sıkıştırılmıştır. Literatürdeki yüzeye TDKNT tutunmasındaki çalışmalarda da komensürasyon toleransı içinde kalmak koşulu ile bu sıkıştırma yöntemi uygulanmıştır [9, 11, 13].

(3,3) koltuk tipli TDKNT iki durumda da OSEM yüzeyi üzerine farklı bölgelerde aşağıdaki Şekil 5.19'deki gibi yerleştirildi.



Şekil 5.19. (3,3) koltuk tipli TDKNT'lerin normal ve rotasyonel durumları (a) ve (b) de OSEM yüzeyindeki oksijenlere, (c) ve (d) de ise iki OSEM parçası arasına bağlanacak şekilde yerleştirilmeleriyle oluşan atomik yapılar

Şekil 5.19(a) ve (b)'de TDKNT'lerin normal ve rotasyonel durumları ile OSEM kısmının yüzeyindeki iki oksijene tutunacak şekilde, 5.19(c) ve (d)' de ise yine normal ve kendini rotasyonel edemeyeceği düşünülerek rotasyonel durumunda iki OSEM parçası arasına gelecek şekilde farklı bölgelere yerleştirildi. (3,3) TDKNT'li OSEM yüzeyinin yeniden yapılanması sonucunda TDKNT'lerin yüzeye tutunamadığı gözlemlendi. Şekil 5.19(a)'daki yapının bağlanma enerjisi E_b hesaplandı.

(3,3) TDKNT'nin yüzeye bağlanma enerjisi

$$E_b = E_{\text{TiO}_2} + E_{\text{KNT}} - E_{\text{KNT/TiO}_2} \quad (5.1)$$

[11] şeklinde verilir. Buna göre OSEM yüzey enerjisi E_{TiO_2} , tek başına KNT'nin enerjisi E_{KNT} ve OSEM yüzey üzerine tutunan (3,3) TDKNT'li toplam sistemin

enerjisi ise $E_{\text{KNT/TiO}_2}$ ile verilir. Bunlara göre Eş. 5.1'den bağlanma enerjisi E_b 0.17 eV olarak hesaplandı. Aslında hesaplanan bağlanma enerjisi kimyasal bir tutunma olmadığını, fiziksel bir tutunma söz konusu olduğunu gösterir. Literatürde TDKNT'leri Si(001) yüzeyine üzerine tutunması çalışıldığında da bu durumlarla karşılaşmıştır [7–9]. Ayrıca, Şekil 5.19'da gösterilen yapılar arasındaki enerji farkları kıyaslandığında rotasyonel olarak adlandırılan TDKNT'nin yüzeye yerleştirildiğinde yeniden yapılanma sonucunda normal durumda olan TDKNT'li yapıya göre daha minimum enerjili olduğu görüldü [5, 7, 8, 9, 11].

Çizelge 5.7. Şekil 5.19'da verilen yapıların arasındaki enerji karşılaştırılması

KNT durumu	Konulduğu bölge	ΔE (eV)
Normal konumlu	Oksijen üzeri	0,08
	Arada	0,09
Rotasyonel konumlu	Oksijen üzeri	0,00
	Arada	0,00

(6,6) koltuk tipli TDKNT'nin tutunması

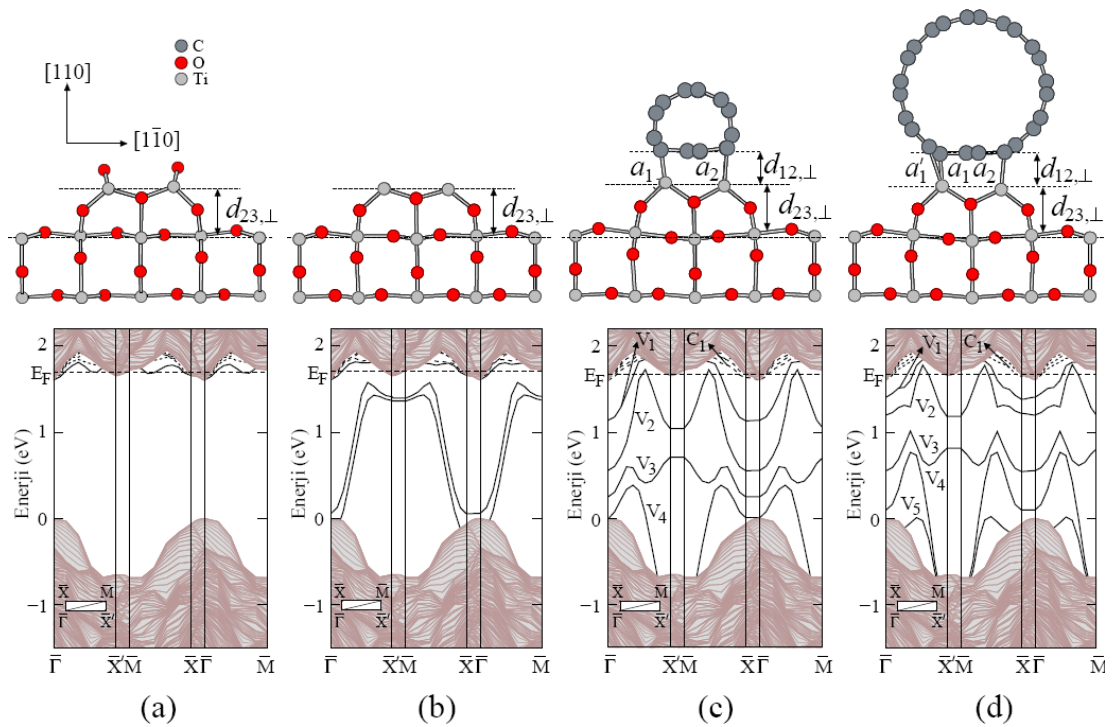
(6,6) TDKNT, OSEM yüzeyine (3,3) TDKNT gibi farklı iki bölgeye konmuştur. Bunlardan biri OSEM yüzey üzerinde yine iki oksijenin üzerine, diğeri de iki OSEM parçası arasına yerleştirildi. Ancak, (3,3) TDKNT'nin rotasyonel durumunun daha minimum enerjili olarak bulunması üzerine, yalnızca rotasyonel durumlar bu farklı iki bölgeye yerleştirildi. Aynı şekilde (6,6) TDKNT de, (3,3) TDKNT'de olduğu gibi yüzeye kimsiyal bir bağlanma yapmamıştır.

Yaptığımız bu çalışmadan yola çıktığımızda başka farklı boyutlardaki TDKNT'lerin yüzeye tutturulamadığı görüldü. Bölüm 3'de KNT'nin esas olarak kendi içerisinde güçlü bir dengeye ve kararlı yapıya sahip bir malzeme olması sebebiyle birçok yüzey ile bağlanamadığı görülmüştür [4]. Ancak literatürde yapılan çalışmalarda TDKNT'lerin Si(001) üzerine çok zayıf da olsa tutunduğu görülmektedir [5, 7–13]. Bu da bize gösterir ki kopuk uçlar durumu (Si'da olduğu gibi “dangling bonds”

durumu) söz konusu olduğunda bir bağlanma görülüyor. TiO_2 yüzeyi ne kadar kararlı olsa da TDKNT'lerin tutunması belkide kopuk bağ olmadığı için gerçekleşmemektedir. Bu doğrultuda problemin çözülebilmesi için OSEM'in en üstünde yer alan iki tane oksijen atomunun karbon atomlarını ittiği düşünülerek, bunların atılmasıyla devam edildi. Bu duruma göre (3,3) ve (6,6) TDKNT'ler temiz rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ titanyum ile biten sıra ekli model (TSEM) yüzeyi üzerine yerleştirildi (Bu aşamadan itibaren temiz rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ titanyum ile biten sıra ekli model için TSEM ifadesi kullanıldı).

Literatürde yapılan çalışmalarda, eksik OSEM olarak adlandırmışlardır [69, 72]. Yüzeyde oluşturulan bu çizgisel kusurlar oksit yüzeyin özelliklerinin değiştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [69].

5.4.2. (3,3) ve (6,6) koltuk tipli tek duvarlı karbon nanotüplerin TSEM yüzeyi üzerine tutunması



Şekil. 5.20. (a) OSEM yüzeyi, (b) TSEM yüzeyi, TSEM yüzeyi üzerine (c) (3,3) ve (d) (6,6) koltuk tipli TDKNT'lerin tutunmalarını gösteren atomik yapılar ve bantları

Bu duruma göre (3,3) ve (6,6) TDKNT'ler TSEM yüzeyi üzerine tutundu. Bu sonuçlara göre kararlı yapı olan rotasyonel durumdaki farklı boyutlardaki TDKNT'ler için bu yüzey üzerinde çalışmaya devam edildi

Şekil 5.20(a)'da OSEM, (b)'de TSEM yüzeyleri görülmektedir, Şekil 5.20(c) ve (d)'de ise (3,3) ve (6,6) TDKNT'lerin TSEM yüzeyi üzerinde bağ yaptıkları görülür. Bu yapılarıdaki önemli parametreler aşağıdaki Çizelge 5.8'de verildi.

Çizelge 5.8. Şekil 5.20'de verilen yapılar için önemli parametreler

Yapı	E_b (eV)	$d_{12,\perp}$ (Å)	$d_{23,\perp}$ (Å)	a_1	a_2	a'_1
OSEM			2,74			
TSEM			2,72			
(3,3) KNT/ TSEM	2,23	1,89	2,80	2,30	2,16	
(6,6) KNT/ TSEM	2,60	1,95	2,75	2,30	2,15	2,32

Şekil 5.20(c) ve (d)'de gösterilen (3,3) ve (6,6) boyutlardaki TDKNT'lerin TSEM yüzeyi üzerindeki çalışmalarını ayrı ayrı inceleyelim.

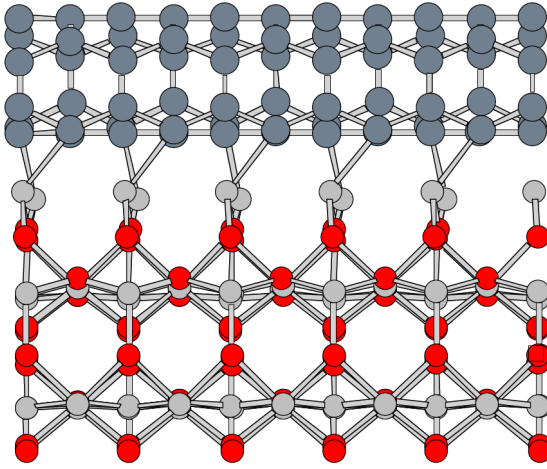
TSEM yüzeyi

Bu çalışmada kullanılan metotlar, (3,3) ve (6,6) TDKNT'lerin OSEM yüzeyi üzerine tutunması çalışmasındaki ile aynıdır. Bu yüzey üzerine (3,3) ve (6,6) TDKNT'lerin tutunmasını inceleyelim.

(3,3) koltuk tipli TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine tutunması

Bu çalışmada kullanılan metotlar, (3,3) ve (6,6) TDKNT'lerin TSEM yüzeyi üzerine tutunması çalışmasındaki ile aynıdır. Yalnızca, kullanılan vakum ~ 32 Å'dur.

(3,3) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine tutunması aşağıdaki Şekil 5.21'de gösterildi.

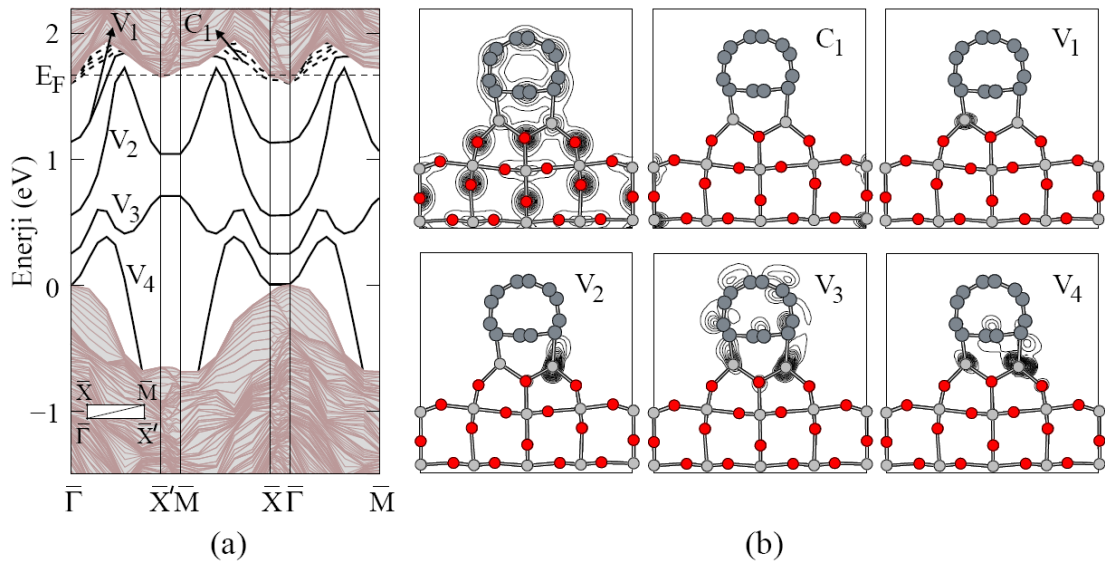


Şekil 5.21. (3,3) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine tutunmasını gösteren atomik yapı

Şekil 5.21'de gösterilen bu görünüm Lee ve arkadaşlarının [9] çalışmasında (3,3) TDKNT'yi H/Si(001) yüzeyine bağladıklarında yapının yandan görünüm şekliyle uyumaktadır. Yüzey üzerine tutunan (3,3) TDKNT'nin yüzeye bağlanma enerjisi E_b Eş. 5.1'e göre 2,23 eV olarak hesaplandı. Bu bağlanma oldukça güçlü bir kimyasal bağlanmadır. Çizelge 5.8'e göre, (3,3) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine yerleştirildiği yapısındaki en kısa Ti–O bağ uzunluğu 1,83 Å ve en uzun bağ uzunluğu ise 2,26 Å olarak ölçüldü. Ayrıca yapıda, Şekil 5.20(c)'de $d_{12,\perp}$ ile gösterilen C–Ti atomları arasındaki dik uzaklık 1,89 Å ve $d_{23,\perp}$ Ti–Ti atomları arasındaki dik uzaklık 2,80 Å (Çizelge 5.8) olarak hesaplandı. TSEM yüzeyindeki $d_{23,\perp}$ Ti–Ti atomları arasındaki dik uzaklık 2,72 Å ve OSEM yüzeyindeki $d_{23,\perp}$ ise 2,74 Å olarak hesaplandı. Yüzeye oksijen gelince Ti–Ti atomları arasındaki dik uzaklığın biraz azaldığı görüldü. Şekil 5.20(b) ve (c) 'deki $d_{23,\perp}$ dik uzaklıkları karşılaştırıldığında da uzaklığın arttığı gözlenir. Çünkü (3,3) TDKNT'li yapıda bu uzaklık artarak TDKNT'yi daraltmıştır ve yapıda deformasyon oluşmasına neden olmuştur. (3,3) TDKNT'nin yüzeye tutunması sonucunda Ti–C atomları arasında iki farklı bağ uzunlukları görüldü. Bağ uzunlukları Çizelge 5.8'de görüldüğü gibi $a_1=2,30\text{Å}$ ve $a_2=2,16\text{Å}$ olarak hesaplandı. Ti–C atomları arasındaki deneysel bağ uzunluğu 2,16 Å [73]'dur. a_1 uzunluğu verilen deneysel değerden biraz farklıdır. Yapının yeniden yapılanma sonucunda oluşan simetri bozulmalarından dolayı bağın

uzun olmasına neden olabilir. Literatürde farklı boyutlardaki TDKNT'lerin Si(001) yüzeyi üzerinde [5, 7, 8, 9, 11] ve elmas yapı üzerindeki tutunması [11] çalışmaları sonucunda bu tür deformasyonlarla karşılaşılmıştır. (3,3) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine yerleştirildiği yapının yeniden yapılanması sonucu bu yapıda bozuklukları gösterdi. Tek başına (3,3) TDKNT'nin çap uzunluğu 4,05 Å'dan yüzey üzerine tutununca 3,33 Å'a kadar daraldı. TDKNT'deki bu önemli deformasyon TDKNT ve TSEM yüzeyi arasındaki kimyasal bağlanmanın olduğunu ve TDKNT'nin elektronik özelliklerinin yapıya güçlü derecede etkisinden kaynaklanmaktadır [13]. Ayrıca bağlanma enerjisinde TDKNT'nin yüzeye kuvvetli bir değerle bağlandığı görüldü.

Şekil 5.20(c)'deki yapının yüzey bandını ve bu bantta yüzeyden gelen durumların yük yoğunlukları incelenmiştir.



Şekil 5.22. (3,3) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine tutunmasıyla oluşan yapının (a) elektronik bant yapısı ve (b) yük yoğunluğu

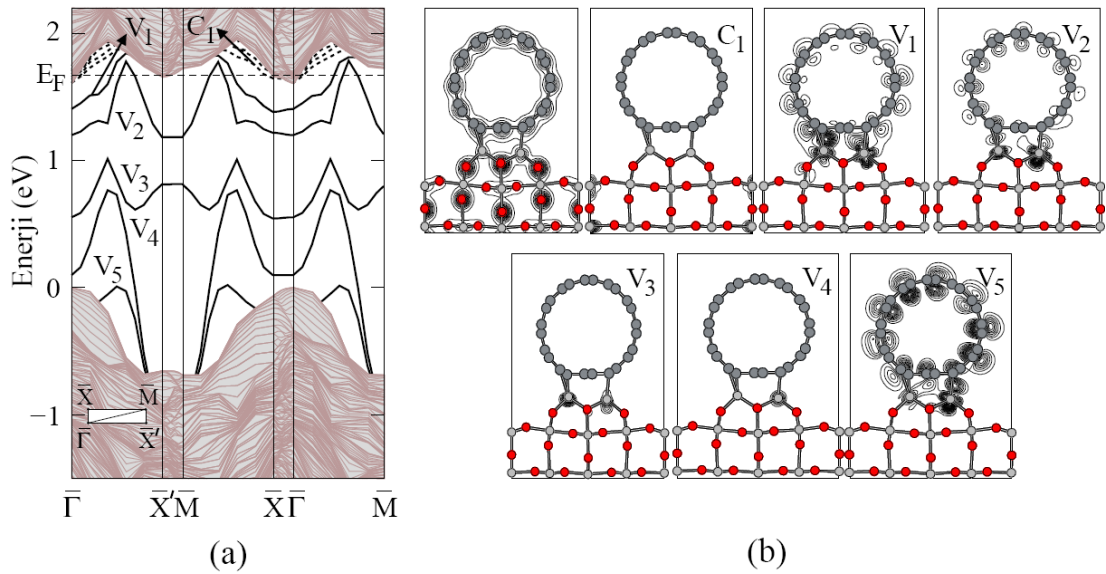
Şekil 5.20(a)'daki OSEM yüzeyin bandına ve (b)'deki TSEM yüzeyin bandına bakıldığında, oksijenler yüzeyden azaltıldığı zaman yasak bant aralığında iki yeni yüzey durumu gözlemlendi. Şekil 5.22(a)'da TSEM yüzeyine (3,3) TDKNT tutduğunda ise bu iki yüzey durumunun yukarı itilerek V_1 ve V_2 olarak karşımıza çıkar ve TDKNT'den dolayı da V_3 ve V_4 yüzey durumları oluşur. Şekil 5.22(a)'da yapının yüzey bandı çizildi ve TSEM yüzeyi izdüşümlenmiş balk bant yapısı ile

çakıştırıldı. Fermi enerjisi de belirlendi. Bunun sonucunda bant aralığında oluşmuş toplam beş tane durum belirlendi. Bağ yapısındaki kimyasal özellikleri ve yüzey durumlarının doğasını anlamak için, bu durumların elektronik yük yoğunlukları Γ noktasında toplam ve kısmi elektronik yük yoğunluğu olarak Şekil 5.22(b)'de çizildi. Aslında bu yüzey için birçok yüzey durumu mevcuttur. Fakat sadece beş durum çizildi. Çünkü yapılan kısmi yük yoğunluk çizimlerinden diğer yüzey durumlarının katkısının çoğunlukla balktan geldiği gözlenmiştir. Şekil 5.22(b)'de gösterilen ilki toplam yük yoğunluğu, diğerleri ise her bir yüzey durumu için elde edilmiş elektronik yük yoğunluklarıdır. Yüzey durumlarının 4 tanesi dolu bir tanesi dolu olmayan durumlardır. Dolu olmayan C_1 durumunun balk ile bağlantısı olduğu görüldü. Aslında bu durum balk ile rezonans bir durumdur ve Ti atomlarının d ve s orbitallerinden kaynaklandığı görülür. Dolu durumlara bakıldığında, V_1 durumu yüzeydeki Ti atomunun s orbitalinden gelir. Yüzey durumu olan V_2 , Ti-C arasındaki kompleks bir yapıyı gösterir. Bu yapıda, Ti atomunun s orbitali ve buna C atomlarının biraz katkısı bulunmaktadır. V_3 durumu ise yine Ti-C arasındaki kompleks bir yapı içerir ve σ bağlanmasına doğru bir yönelme vardır. Ayrıca, C atomları arasında π bağları görülür. Bu π bağı Lee ve arkadaşlarının [9] çalıştığı H/Si(001) yüzeyine tutunan (3,3) boyutlu TDKNT'nin C atomları arasındaki gibi π bağı ile uyuşmaktadır. Son dolu durum V_4 , yüzeydeki Ti atomlarının s orbitalinden gelir, C atomları arasında π bağı açıkça görülür ve bu şekilde yine kompleks bir yapı oluşur.

(6,6) koltuk tipli TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine tutunması

(6,6) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine bağlanma enerjisi E_b enerjisi 2,60 Å olarak hesaplandı. (3,3) TDKNT'nin yüzeye tutunması sonucu hesaplanan E_b enerjisinden daha güçlü bir bağlanma enerjisine sahiptir. (6,6) TDKNT'nin TSEM yüzeyi üzerine yerleştirildiği yapısındaki en kısa Ti-O bağ uzunluğu 1,83 Å ve en uzun bağ uzunluğu ise 2,26 Å'dur. Şekil 5.20(d)'de $d_{12,\perp}$ olarak gösterilen C-Ti atomları arasındaki dik uzaklık 1,95Å ve $d_{23,\perp}$ Ti-Ti atomları arasındaki dik uzaklık da 2,75

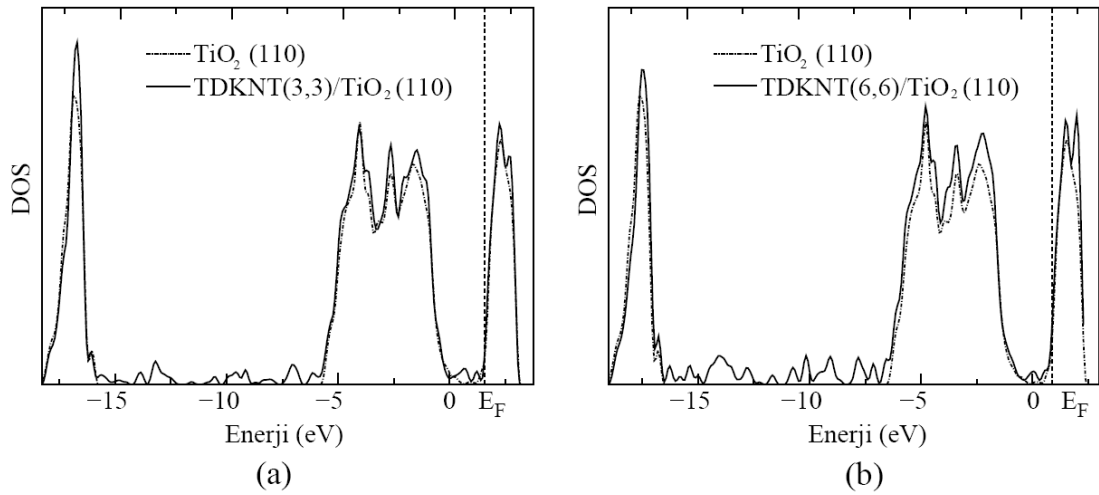
Å olarak hesaplandı (Çizelge 5.8). TSEM yüzeyindeki $d_{23,\perp}$, Ti–Ti atomları arasındaki dik uzaklık ise 2,72 Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.20(c) ve (d) ‘deki $d_{23,\perp}$ dik uzaklıkları karşılaştırıldığında uzaklığın arttığı gözlenir. Ayrıca, Şekil 5.20(d)’de gösterilen $a'_1=2,32$ Å, $a_1=2,30$ Å ve $a_2=2,15$ Å olarak hesaplandı. a'_1 ve a_1 uzunlukları deneysel değerden (2,16 Å) biraz farklıdır. Yine yapının yeniden yapılanma sonucunda oluşan deformasyondan dolayıdır. (3,3) TDKNT’nin yüzeye bağlanmasında görüldüğü gibi (6,6) TDKNT’nin TSEM yüzeyi üzerine yerleştirildiği yapının yeniden yapılanması yapıda deformasyonları gösterir. Tek başına (6,6) TDKNT’nin çap uzunluğu 8,24 Å’dan 7,74 Å’a kadar daraldı. (3,3) koltuk tipli TDKNT’e kıyasla daha az daralma gösterdi. TDKNT’deki bu önemli deformasyon yine yapıda kuvvetli bir kimyasal bağlanmaya işaret eder [5, 7, 8, 9, 11, 13].



Şekil 5.23. (6,6) TDKNT’nin TSEM yüzeyi üzerine tutunmasıyla oluşan yapının (a) elektronik bant yapısı ve (b) yük yoğunluğu

Şekil 5.23(a)’da (6,6) TDKNT’nin TSEM yüzeyi üzerine tutunması yapısının yüzey bandı çizildi. Bağ yapısındaki kimyasal özellikleri ve yüzey durumlarının doğasını anlamak için, bu durumların elektronik yük yoğunlukları Γ noktasında toplam ve kısmi elektronik yük yoğunluğu Şekil 5.23(b)’de çizildi. Şekil 5.23(b)’de ilki toplam yük yoğunluğu ve diğerleri her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunluklarıdır. Toplam altı durum vardır. Bu durumların beş tanesi dolu bir tanesi dolu olmayan

durumlardır. Dolu olmayan C_1 durumu balk ilişkili yüzey karakteridir. V_1 ve V_2 dolu durumlarına bakıldığında, Ti atomlarının d orbitallerinden katkılar ve C–C atomları arasında oluşan π bağları görülür. Bu durumlar, kompleks bir yapı oluşturmaktadır. Ayrıca, V_2 yüzey durumunda Ti atomunun s orbitali görülür. V_3 ve V_4 yüzey durumları yüzeydeki Ti atomunun s orbitallerinden gelir. V_3 durumunda bir de sağdaki Ti atomunun d orbitaline benzemektedir. V_5 yüzey durumunda ise C–C atomları arasında π bağı oluşmuştur ve Ti–C atomları arasında oluşan sağdaki kompleks yapıda σ bağına doğru yönelme vardır.



Şekil 5.24. TSEM yüzeyinin ve bu yüzeye tutunmuş (a) (3,3), (b) (6,6) TDKNT’li yapıların karşılaştırmalı durum yoğunlukları

Ayrıca TSEM yüzey üzerine tutunan (3,3) ve (6,6) TDKNT’li yapıların durum yoğunlukları Şekil 5.24’de çizildi. TSEM yüzeyinin durum yoğunluğu piki kesikli çizgilerle, bu yüzeye tutunmuş (3,3) ve (6,6) TDKNT’li yapıların ki düz çizgi ile gösterildi. Yüzey bandında çizilen Fermi enerjisi de valans bandının üzerine yerleştirildi. Durum yoğunluğu sonucuna göre metalik (3,3) ve (6,6) koltuk tipli TDKNT’ler, metalik özellikli TSEM yüzeyi üzerine tutununca yüzeyin metalik özelliklerinin biraz daha arttığı gözlemlendi.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ 'nin stokiyometrik ve OSEM yüzeylerinin atomik ve elektronik yapıları incelendi. TDKNT'ler yeniden yapılanabilen OSEM yüzeyi üzerine yerleştirildi. Bu yüzey, deneysel olarak önerilen ve ilk-ilke hesaplamalarıyla teorik olarak da uyumlu bulunan bir yüzeydir.

Yeniden yapılandırılmış OSEM yüzeyi üzerine tutunan metalik özellikli (3,3) ve (6,6) koltuk tipli TDKNT'lerin yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak çalışıldı. Ancak, TDKNT'ler OSEM yüzeyine kimyasal bağla tutunamadılar. TDKNT'lerin, OSEM yüzeyindeki oksijenler atılınca elde edilen, TSEM yüzeyine tutunmaları araştırıldı. Bu yüzeye TDKNT'lerin tutunmalarıyla, Ti-C bağları boyunca güçlü bir kimyasal bağlanma elde edildi.

TSEM yüzeyi üzerine tutunan metalik özellikli (3,3) ve (6,6) koltuk tipli TDKNT'lerin, yüzeye tutunduktan sonra da metalik özellikleri korundu. TDKNT'ler tel görevi görmesi için yüzeye kuvvetli bir bağla bağlanmalıdır. Buna göre, yüzeye TDKNT'ler arasında güçlü bir bağ görüldü.

Bu sonuçlara göre, metalik özellikli koltuk tipli TDKNT'lerin, mikro elektronik devrelerde TSEM yüzeyi ile beraber tel materyali olarak kullanımı önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature (London)*, 354: 56-58 (1991).
2. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C., "Science of Fullerenes ve Carbon Nanotubes", *Academic Press*, San Diego, 1-53 (1996).
3. Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., "Physical Properties of Carbon Nanotubes 1st ed.", *Imperial College Press*, London, 25-27, 35-89 (1998).
4. Jorio, A., Dresselhaus, M., Dresselhaus, G. "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications", *Springer*, Berlin, 111 (2001).
5. Orellana, W., Miwa, R.H., Fazzio, A., "First-principles Calculations of Carbon Nanotubes Adsorbed on Si(001)", *Phys. Rev. Lett.*, 91: 166802-166805 (2003).
6. Erkoç, Ş., "Nanobilim ve Nanoteknoloji 2nd ed.", *ODTÜ Yayıncılık*, Ankara, 7-25, 39-42 (2007).
7. Miwa, H., Orellana, W., Fazzio, A., "Substrate-dependent electronic properties of an armchair carbon nanotube adsorbed on H/Si(001)", *Appl. Phys. Lett.*, 86: 213111-213113 (2005).
8. Miwa, H., Orellana, W., Fazzio, A., "Carbon Nanotube adsorbed on hydrogenated Si(001) surfaces", *Appl. Surf. Sci.*, 244: 124-128 (2005).
9. Lee, J. Y., Cho, J.H., "Band-gap opening in metallic carbon nanotubes adsorbed on H/Si(001)", *Appl. Phys. Lett.*, 89: 023124-023126 (2006).
10. Berber, S., Oshiyama, A., "Atomic and electronic structure of carbon nanotubes on Si(001) Stepped surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, 96: 105505-105508 (2006).
11. Peng, G.W., Huan, A.C.H., Liu, L., Feng, Y.P., "Structural and electronics properties of 4 Å carbon nanotubes on Si(001) surfaces", *Phys. Rev. B*, 74: 235416-235420 (2006).
12. Albrecht, P.M., Lyding, J.W., "Ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscopy and spectroscopy of single-walled carbon nanotubes on hydrogen-passivated Si(001) surfaces", *Appl. Phys. Lett.*, 83: 5029-5031 (2003).
13. Yan, L., Sun, Q., Jia, Y., "First-principles calculations of carbon nanotubes adsorbed on diamond (100) surfaces", *J. Phys. Condens. Matter*, 20: 225016-225021 (2008).
14. Chau, R., Doyle, B., Kavalieros, J., Barlage, D., Murthy, A., Doczy, M., Arghavani, R., *VLSI Technology Digest of Technical Papers*, 62-63 (2006).

15. Labat, F., Baranek, P., Domain, C., Minot, C., Adamo, C., "Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performance of different exchange-correlation functionals", *J. Chem. Phys.*, 126: 154703-154714 (2007).
16. Labat, F., Baranek, P., Adamo, C., "Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO₂ surfaces: An Ab Initio investigation", *J. Chem. Theory Comput.*, 4: 341-352 (2008).
17. Henrich, V.E., "The surfaces of metal oxides", *Rep. Prog. Phys.*, 48: 1481-1538 (1985).
18. Glassford, K.M., Chelikowsky, J.R., "Structural and electronic properties of titanium dioxide", *Phys. Rev. B*, 46: 1284-1298 (1992).
19. Amtout, A., Leonelli, R. "Optical properties of rutile near its fundamental band gap", *Phys. Rev. B*, 51: 6842-6851 (1995).
20. Pascual, J., Camassel, J., Mathiue, H., "Fine structure in the intrinsic adsorption edge of TiO₂", *Phys. Rev. B*, 18: 5606-5614 (1978).
21. Na-Phattalung, S., Smith, M.F., Kim, K., Du, M.H. Wei, S.H., Zhang, S.B., Limpijumngong, S., "First-Principles study of native defects in anatase", *Phys. Rev. B*, 73: 125205-125210 (2006).
22. Reinhardt, P., Heß, B. A., "Electronic and geometrical structure of rutile surfaces", *Inter. J. Quantum Chem.*, 58: 297-306 (1996).
23. Kimura, S., Tsukada, M., "Electronic structure of TiO₂(110) surface as a function of surface ligand configuration", *Apply. Surf. Sci.*, 130: 587-592 (1998).
24. Ramamoorthy, M., Vanderbilt, D., Kingsmith, R.D., "First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces", *Phys. Rev. B*, 49: 16721-16727 (1994).
25. Munnix, S., Schmeits, M., "Electronic structure of ideal TiO₂(110), TiO₂(001), and TiO₂(100), surfaces", *Phys. Rev. B*, 30: 2202-2211 (1984).
26. Elliot, S.D., Bates, S.P., "A first principles survey of stoichiometric (1×2) reconstructions on the rutile surface", *Surf. Sci.*, 495: 211-233 (2001).
27. Chung, Y.W., Lo, W.J., Somorjai, G.A., "Low energy electron diffraction and electron spectroscopy studies of the clean (110) and (100) titanium dioxide (rutile) crystal surfaces", *Surf. Sci.*, 64: 588-602 (1977).

28. Maschhoff, B.L., Pan, J.M., Madey, T.E., “Medium-energy backscattered electron diffraction studies of TiO₂(110): relation to surface structure”, *Surf. Sci.*, 259: 190-206 (1991).
29. Calatayud, M., Minot, C., “Effect of relaxation on structure reactivity of anatase (100) and (001) surfaces”, *Surf. Sci.*, 552: 169-179 (2004).
30. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, 7th edition,”, *Wiley*, New York, 1-32, 121-125 (1996).
31. Usanmaz, D., “III-V yarıiletken yüzeylerine atom tutunmasının yapısal ve elektronik özellikleri”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-143 (2009).
32. Burns, G., “Solid state physics”, *International Edition, Academic Press*, New York, 54-75 (1990).
33. Çakmak, M., “Theoretical studies of structural and electronic properties of overlayer on semiconductor surfaces”, Doktora Tezi, *Exeter Üniversitesi fizik anabilim dalı*, Exeter, 1-176 (1999).
34. Schlüter, M., Chelikowsky, M.J.R., Louie, S.G., Cohen, M.L., “Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1×1) and reconstructed (2×1) model structures”, *Phys. Rev. B*, 12: 4200-4214 (1975).
35. Davies, John.H., “The physics of low dimensional semiconductors”, *Cambridge University Press*, 1-60 (1998).
36. Beiser, A., “Modern Fiziğin Kavramları 1st ed”., Gülsen Önengüt, *Evos Basım*, İstanbul, 366-369 (1963).
37. Born, M., Oppenheimer, R., “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann Phys.*, 84: 457-460 (1927).
38. Deligöz, E., “Bazı ikili bileşiklerin yapısal elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerin ab initio yöntemlerle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-155 (2007).
39. Slater, J.C., “Note on Hartree's Method”, *Phys. Rev.*, 35: 210-211 (1930).
40. Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.*, 136: 864-871 (1964).
41. Kohn, W., Sham, L.J., “ Self-Consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, 140: 1133-1138 (1965).

42. Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., Joannopoulos, J.D., “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”, *Rev. Mod. Phys.*, 64: 1045–1097 (1992).
43. Jones, R.O., Gunnarsson, O., “The density functional formalism, its applications and prospects”, *Rev. Mod. Phys.*, 61 (3): 689-746 (1989).
44. Martin, R.M., “Electronic Structure”, *Cambridge University Press*, Cambridge, 1-625 (2004).
45. Öge, U., “Tek duvarlı (8,0) zig-zag karbon nano tüp’ ten bor-nitrür nano tüp sentezlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-54 (2006).
46. Perdew, J.P., Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev B*, 45: 13244-13249 (1992).
47. Perdew, J.P., Burke, K., Enzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18): 3865-3868 (1996).
48. Anderson, O.K., “Linear methods in band theory”, *Phys. Rev. B*, 12: 3060-3083 (1975).
49. Vanderbilt, D., "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B*, 41: 7892 (1990).
50. Blöchl, P.E., “Projector Augmented-Wave Method”, *Phys. Rev. B*, 50: 17953-17979 (1994).
51. Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., “Solid State Physics”, *Holt, Rinehart and Winston*, New York, 123-132 (1976).
52. Iijima, S., Ichihashi, T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature*, London, 363: 603-605 (1993).
53. Atkins, P.W., “The Elements of Physical Chemistry 2nd edition”, *Oxford University Press*, 134-145 (1998).
54. Eliot, S.R., “The Physics and Chemistry of Solids 2nd edition”, *Wiley*, 132-136 (1998).
55. Burdett, J.K., Hughbanks, T., Miller, G.J., Richardson, J.W., Smith, J.V. "Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of Titanium Dioxide at 15K and 295K", *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 3639-3646(1987).

56. Cromer, D.T., Harrington, K., "The structure of anatase and rutile", *J. Am. Chem. Soc.* 77: 4708-4709 (1955).
57. Abrahams, S.C., Bernstein, J.L. "Rutile: Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure", *J. Chem. Phys.*, 55: 3206-3211 (1971).
58. Kresse, G., Furthmüller, J., "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Comp. Mat. Sci.*, 6: 15-50 (1996).
59. Kresse, G., Furthmüller, J. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev. B*, 54: 11169-11186 (1996).
60. Kresse, G., Joubert, D., "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B*, 54: 1758-1775 (1999).
61. Monkhorst, H.J., Pack, J.D., "Special points for brilloune-zone integrations", *Phys. Rev. B*, 13: 5188-5192 (1976).
62. Murnaghan, F.D. "The Compressibility of Media Under Extreme Pressures" *Proc. Natl. Acad. Sci.*, USA 30: 244 (1944).
63. Lazzeri, M., Vittadini, A., Selloni, A. "Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces", *Phys. Rev. B*, 63: 155409 (2001).
64. Von Oertzen, G.U., Gerson, A.R., "O deficiency in the rutile TiO₂(110) surface: ab initio quantum chemical investigation of the electronic properties", *Int. J. Quantum Chem*, 106: 2054-2064 (2006).
65. Mo, S., Ching, W.Y., "Electronic and optical properties of three phases of titaniumdioxide: Rutile, anatase, and brookite", *Phys. Rev B*, 51: 13023-13032 (1995).
66. Onishi, H., Iwasawa, Y., "Reconstruction of TiO₂(110) surface: Stm study with atomic-scale resolution", *Surf. Sci.*, 313: 783-789 (1994).
67. Onishi, H., Iwasawa, Y., "Time-Resolved dynamic visualization of a metal-oxide-surface/gas-phase reaction: observation by scanning tunneling microscopy at 800 K", *Phys. Rev. Lett.*, 76: 791 - 794 (1996).
68. Blanco-Rey, M., Abad, J., Rogero, C., Mendez, J., Lopez, M.F., Martin-Gago, J.A., de Andres, P.L., "Structure of rutile TiO₂(110)-(1×2): Formation of Ti₂O₃ quasi-1D metallic chains", *Phys. Rev. Lett.*, 96: 055502-055505 (2006).

69. Pang, C.L., Haycock, S.A., Raza, H., Murray, P.W., Thornton, G., Gulseren, O., James, R., Bullet, D.W., "Added row model of $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ ", *Phys. Rev. B*, 58: 1586-1589 (1998).
70. Ng, K.O., Vanderbilt, D., "Structure and apparent topography of $\text{TiO}_2(110)$ surfaces", *Phys. Rev. B*, 56: 10544 - 10548 (1997).
71. Elliot, S.D., Bates, S.P., "Assigning the (1×2) surface reconstruction on reduced rutile by first-principles energetics", *Phys. Rev. B*, 65: 245415-245431 (2002).
72. Murray, P.W., Condon, N.G., Thornton, G., "Effect of stoichiometry on the structure of $\text{TiO}_2(110)$ ", *Phys. Rev. B*, 51: 10989 - 10997 (1995).
73. Wang, J.Y., Zhou, Y.C., "Ab initio investigation of the electronic structure and bonding properties of the layered ternary compound Ti_3SiC_2 at high pressure", *J. Phys. Condens. Matter*, 15: 1983-1991 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TAYRAN, Ceren
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.12.1985 Ankara
 e-mail : c.tayran@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2009
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2007
Lise	Çağrıbey Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Posterler

- C.Tayran, M. Çakmak, Ş. Ellialtıoğlu, “Rutil TiO₂ (110)-(1×2) yüzeyine tutunmuş karbon nanotüpün elektronik özellikleri”, *XVI. Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, Gazi Üniversitesi, P48 (2009).
- C.Tayran, M. Çakmak, Ş. Ellialtıoğlu “Electronic properties of carbon nanotubes adsorbed on reconstructed rutile TiO₂(110)-(1×2) surface”, *26. European Conference on Surface Science*, Parma, P-038, p139 (2009).
- C.Tayran, M. Çakmak, Ş. Ellialtıoğlu “Electronic properties of carbon nanotubes adsorbed on reconstructed rutile TiO₂(110)-(1×2) surface”, *5. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, Anadolu Üniversitesi, A-110, p52, (2009).
- C.Tayran, M. Çakmak, Ersen Mete, Ş. Ellialtıoğlu “Rutil TiO₂ (110)-(1×2)

yüzeyi üzerine tutunmuş karbon nanotüp'ün yapısal ve elektronik Özellikleri", *15. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, Bilkent Üniversitesi, P49 (2008).

- C.Tayran, M. Çakmak, Ş. Ellialtıoğlu "Structural and electronic properties of carbon nanotubes on the $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ surface", *Turkish Physical Society 25th International Conference*, Bodrum, Türkiye, (2008).

Hobiler

Müzik dinlemek, kitap okumak, sinemaya gitmek.